

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE





V. v. RICHTER'S

# CHEMIE

DER

# KOHLENSTOFFVERBINDUNGEN

ODER

# ORGANISCHE CHEMIE.

ZEHNTE AUFLAGE.

ZWEITER BAND.

## CARBOCYCLISCHE UND HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN

VON

DR. R. ANSCHÜTZ

O. PROFESSOR DER CHEMIE UND DIRECTOR DES CHEM. INSTITUTS DER UNIVERSITÄT BONN

UND

DR. G. SCHROETER

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT BONN.

BONN

VERLAG VON FRIEDRICH COHEN

1905.

# Vorwort.

Die Herausgabe des zweiten Bandes der zehnten Auflage, der fünften von uns besorgten, hat sich verzögert, weil die Fülle des zu bearbeitenden Stoffes eine aussergewöhnlich grosse war. Die Menge des Neuen vertheilt sich über fast alle Seiten des Buches, das daher trotz ökonomischer Raumausnutzung gegenüber der letzten Auflage um über fünf Bogen angewachsen ist.

Von den Einschiebungen und Umänderungen sei Folgendes hervorgehoben:

*Tri-, tetra-, penta-, hepta-* und *octocarbocyclische Verbindungen:* Die Bildung tetracarbocyclischer Ringe durch cyclische Acetessigester-Condensation (S. 10), die Bildung solcher Ringe durch Polymerisation von Olefin- und Acetylencarbonsäuren (S. 11) sind neu aufgefundene Reactionen. Die Chemie des Cyclopentadiëns (S. 13) wurde durch Auffindung neuer Umsetzungen bereichert. Das Studium des 1,2-Diketopentamethylens und seiner Carbonsäureester (S. 15, 18) hat zur Synthese der Apocamphersäure und Camphersäure geführt (S. 431). Ferner ist die Synthese sog. Bicyclopentane (S. 18) bemerkenswert.

Die Suberangruppe (S. 19) hat besonders durch synthetische Versuche in der Tropingruppe (S. 772, 773) Zuwachs erhalten.

*Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Benzolkohlenwasserstoffe:* Hier sind neue Arbeiten über die β-Arylhydroxylamine (S. 71, 72) zu erwähnen. Die Zersetzungen der Diazobenzolsalze sind zum Theil von neuem untersucht und durch Auffindung neuer Zersetzungen vermehrt worden (S. 117—120). Besonderes Interesse

verdienen neu aufgefundene Umsetzungen des Diazobenzolimides (S. 126): neue Bildungsweise von Diazoamidoverbindungen und Pyrro[ab]diazolen.

Bei den *Phenylmetallverbindungen* (S. 157) stehen die Arylmagnesiumhaloïde im Vordergrund. Besonders das Phenylmagnesiumbromid hat sich als vortreffliches synthetisches Agens erwiesen. Aber auch die Alkylmagnesiumhaloïde und allgemein die Magnesium- und zuweilen die Zinkverbindungen anderer organischer Halogenradicale sind zu zahlreichen Synthesen in der aromatischen Chemie verwendet worden, vergl. S. 17, 20, 157, 212, 237, 274, 294, 343, 359, 380, 389, 391, 434, 457, 460, 470, 477, 490, 491, 509, 549, 565, 574 u. a. m. Erwähnt sei hier auch die sog. „*Mercurirung*“ aromatischer Kohlenwasserstoffe (S. 157).

*Chinone* (S. 200). Von diesen Substanzen sind eine Anzahl neuer Abkömmlinge beschrieben worden. Das nunmehr aufgefundene o-Nitrosophenol (S. 180, 201) ist als o-Chinonmonoxim zu betrachten.

*Pseudophenolhaloïde, Methylenchinone* und *Chinole* sind wegen ihrer Beziehungen zu Phenolalkoholen erst im Anschluss an diese als neues Kapitel eingeschoben worden (S. 273). Als Stammkörper der Triphenylmethanfarbstoffe (S. 472) haben die Methylenchinone besondere Beachtung gefunden und es ist daher von Interesse, dass auch ein Abkömmling des hypothetischen Dimethylenchinons dargestellt wurde (S. 490).

*Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Phenylparaffinalkohole:* Es sei hier das Benzylhydrazin und das Benzylazid hervorgehoben (S. 218). Das ebenfalls auf S. 218 beschriebene Phenyldiazomethan ist als stickstoffhaltiger Abkömmling des Benzaldehydes aufzufassen.

*Aromatische Monaldehyde:* Die Umwandlungen des o-Nitro- und o,p-Dinitrobenzaldehydes sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, vgl. S. 228, 229, ferner ihre Umwandlung im Sonnenlicht in o-Nitrosobenzoësäuren (S. 261), die Beziehungen des o-Nitrobenzaldehydes zum Anthranil (S. 263), das ebenso wie andere Abkömmlinge der Anthranilsäure (S. 262—266) von verschiedenen Seiten bearbeitet wurde.

*Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten:* Die Gruppe der Olefinbenzole ist durch Auffindung neuer, glatt

verlaufender Synthesen an Umfang und Bedeutung stark gewachsen (S. 342—346). Bemerkenswert sind auch die neueren Arbeiten über die Addition nitroser Gase an Olefinbenzolderivate, wie Styrol, Zimmtaldehyd u. a. m.

*Hydroaromatische Substanzen:* Die Ueberführung der Benzole in Hexahydrobenzole (S. 376) gelingt mittelst Wasserstoff und Nickelpulver. Tetra- und Dihydrobenzole (S. 378, 379) wurden kritisch untersucht und auf neuen Wegen gewonnen. Hydroaromatische Aldehyde und extracyclische Ketone waren als neues Kapitel einzuschieben (S. 388).

*Terpene:* In der Terpengruppe sind besonders das Phellandren (S. 408), die Terpineole (S. 413) und das Thujon (S. 417) Gegenstand erfolgreicher Untersuchungen gewesen. Die Synthese des Camphers ist durch den Aufbau der Camphersäure (S. 431) zu einer vollständigen geworden. Derivate des Camphers hat man mittelst metallorganischer Synthesen dargestellt (S. 434, 435). Die Chemie der Abbauproducte des Camphers wurde durch Studien über Dehydrocamphersäure (S. 439), Lauronolsäure und Isolauronolsäure (S. 440) gefördert.

*Phenylbenzole und Polyphenylfettkohlenwasserstoffe:* In der Triphenylmethangruppe ist die bessere Begründung der Auffassung der Triphenylmethanfarbstoffe als Methylenchinon-Abkömmlinge hervorzuheben (S. 472, 474, 480, 486), sowie die Auffindung des sogenannten Triphenylmethyls (S. 470), dessen Struktur bis in die neueste Zeit Gegenstand der Betrachtung und experimentellen Untersuchung ist.

Das p-Phenylenbisdiphenylmethan und das Tetraphenylmethan sind leicht darstellbare Körper geworden (S. 490).

In das Kapitel der homologen Di- und Polyphenylparaffine (S. 480) waren die Hauptergebnisse zahlreicher Untersuchungen aufzunehmen.

*Condensirte Kerne:* Bei den condensirten Kernen ist auf die Ausbildung der Chemie des Norcarans (S. 518, 519) zu verweisen. Abkömmlinge des Phenanthrens (S. 559, 560, 561) sind im Hinblick auf dessen Beziehungen zum Morphin von verschiedenen Seiten untersucht worden. Die Halogen-, Nitro-, Amidoderivate u. a. m. des Anthracens, des hypothetischen Anthrons und Anthrachinons sind in wissenschaftlichen und technischen Laboratorien eifrig und erfolgreich bearbeitet worden.

*Natürliche Farbstoffe:* Der verwickelte Chemismus des Brasilins und Haematoxylins wurde der Erkenntnis näher gebracht.

*Heteroatomige fünfgliederige Ringe:* Nitro- und Amidofurfurane, Furfurylalkohol (S. 604) und Dehydroschleimsäure (S. 607, 608) in der Furfuranreihe, Halogenpyrrole (S. 618), Nitro-, Nitroso- und Benzolazopyrrole und -indole (S. 618, 619, 632), sowie Hydropyrrolderivate (S. 621, 622) in der Pyrrol- und Indolreihe bildeten den Gegenstand erfolgreicher Untersuchungen. Hydropyrrolderivate sind ebenso wie verschiedene Indolderivate wichtig als Spaltungsprodukte von Eiweisskörpern (vgl. S. 622, 632 u. a.).

*Polyheteroatomige fünfgliederige Ringe:* In der Einleitung zu den Azolen wurde der Versuch einer Schematisirung der allgemeinen Bildungsweisen der Azole gemacht, die der von Georg Schroeter früher aufgestellten Einteilung und Nomenklatur dieser Substanzen angepasst ist.

*Pyrazole:* Neue Bildungsweisen der Pyrazole vgl. S. 655. Die Ueberführung der Antipyrinchloride in Thio- und Iminopyrine (S. 660, 661) hat wieder ein neues Gebiet auf diesem vielbearbeiteten Felde erschlossen. Auch die Chemie des Indazols (S. 665) ist eifrig bearbeitet worden.

*Isoxazole:* Der Stammkörper, sowie neue Aufbau- und Abbaureactionen sind aufgefunden worden (S. 669).

*Glyoxaline* und *Benzoglyoxaline:* Hier sei auf die Umlagerungen und Spaltungen der Halogenalkylate dieser Verbindungen hingewiesen (S. 673, 677, 678).

*Triazole* oder *Pyrrodiazole:* Bemerkenswert ist die Desmotropie der Stammsubstanzen (S. 686), sowie die neuen Synthesen der Pyrro-[ab]-diazole (S. 689).

*Furo-* und *Thio-[ab]diazole:* Die wahren Furo[ab]diazole sind in den sog. Diazoanhydriden (S. 697) nunmehr aufgefunden und haben auch die Darstellung des bisher unbekannten Thio[ab]diazols (S. 699) und seiner einfachen Derivate ermöglicht.

*Heteroatomige sechsgliedrige Ringe:* Das Kapitel der *Benzo-γ-pyrone* — Chromone und Flavone — (S. 706) enthält zahlreiche neue Synthesen der hierher gehörigen gelben Pflanzenfarbstoffe und ihrer Verwandten; es hat einen Zuwachs in dem Abschnitt der Benzopyranole (S. 708) erhalten.

In der *Pyridinchemie* sind die Condensationen der α- und

γ-Alkylpyridine und -chinoline mit Aldehyden u. a. m. (S. 717, 724, 741), die Umlagerungen der Pyridinium-, Chinolinium-, Isochinolinium und Acridiniumjodalkylate und ähnlicher Verbindungen die am meisten bearbeiteten Themata.

Die *Alkaloïdchemie* ist durch Studien über das Conhydrin und Pseudoconhydrin (S. 766), durch Aufklärung der Constitution des Pilocarpins (S. 767), die vollständige Synthese des Nicotins (S. 769), sowie die engere experimentelle Verknüpfung des Morphins und Codeïns mit dem Thebaïn (S. 783) gefördert worden.

*Polyheteroatomige sechsgliedrige Ringe: Oxazine, Thiazine, Diazine:* Interesse für die Farbstoffchemie bieten die Arbeiten über die Structur und den Zusammenhang der Paroxazin-, Parathiazin- und Paradiazinfarbstoffe mit ihren Stammkörpern: dem Phenoxazin, Thiodiphenylamin und Phenazin, beziehungsweise dem Azoxonium-, Azthionium- und Azoniumsalzen (S. 791, 792, 817). Vergleiche auch Anthrazin und Indanthren (S. 814).

*Pyridazin* und seine Abkömmlinge bieten nunmehr ein geschlossenes, durch neue Synthesen bereichertes Bild (S. 796—799).

*Pyrimidine:* Auch diese Verbindungen haben durch neue Synthesen und genetische Beziehungen zu den Purinsubstanzen an Bedeutung gewonnen.

*Tetrazine:* Der Stammkörper der Osotetrazine ist bekannt geworden (S. 825). Die symmetrischen Tetrazine und ihre Dihydroderivate (S. 725, 726) liessen sich auf Grund neuer Arbeiten übersichtlicher anordnen.

Die schematische Uebersicht über *sieben-*, *acht-* und *mehrgliedrige heterocyclische Substanzen*, die den Schluss des Werkes bildet, ist ebenfalls angewachsen.

Auf fast allen Gebieten der carbo- und heterocyclischen Verbindungen sind erfreuliche Erfolge zu verzeichnen. Es arbeiten dort viel mehr Fachgenossen als auf dem Gebiet der acyclischen Verbindungen.

Die Correctur des Abschnittes über die aromatischen Diazoverbindungen hatte Herr Professor Dr. A. Hantzsch, die des Abschnitts der Terpene Herr Professor Dr. J. Bredt die Gefälligkeit mitzulesen. Bei der Correctur und der Bearbeitung des Registers halfen wiederum, wie bei der vorhergehenden Auflage des zweiten Bandes, die Herren Dr. Gronover und Dr. Mannheim, Unterrichts-Assistenten am hiesigen chemischen Institut.

Wie früher, so sprechen wir auch diesmal Allen, die zur Vervollkommnung des zweiten Bandes beitrugen, unseren herzlichsten Dank aus und wir verbinden damit aufs neue die Bitte an unsere Fachgenossen, uns auf Versehen, die ihnen in dem Werke auffallen, aufmerksam zu machen.

In das bewährte System liessen sich alle neuen Errungenschaften zwanglos einordnen und so bietet die neue Auflage ein übersichtliches Bild des augenblicklichen Standes der Chemie der carbo- und heterocyclischen Substanzen dar, das es dem Fachmann erleichtern soll, die Fortschritte auf diesen grossartigen Wissensgebieten zu verfolgen.

BONN, im März 1905.

Richard Anschütz und Georg Schroeter.

# Inhalts-Verzeichniss.

## II. Carbocyclische Verbindungen 1.

## II. Carbocyclische Verbindungen.

An die im ersten Band dieses Werkes behandelten Methanderivate oder acyclischen Kohlenstoffverbindungen, die offene Kohlenstoffketten enthalten, schliessen sich die organischen Verbindungen mit geschlossenen Kohlenstoffketten oder Kohlenstoffringen, die wir als carbocyclische Verbindungen bezeichnen. Ihnen stehen z. B. die azocyclischen Verbindungen gegenüber mit einem nur aus Stickstoffatomen bestehenden Ring, wie die Stickstoffwasserstoffsäure und ihre Abkömmlinge. Man nennt die carbocyclischen Verbindungen auch isocyclische Verbindungen, obgleich dieser letztere Ausdruck zu umfassend ist, da er überhaupt Verbindungen bezeichnet, die einen aus Atomen eines und desselben, beliebigen Elementes gebildeten Ring enthalten. Den isocyclischen Verbindungen stehen die heterocyclischen Verbindungen gegenüber, bei denen sich an der Ringbildung die Atome verschiedener Elemente betheiligt haben.

Die carbocyclischen Grundkohlenwasserstoffe sind die mit den Olefinen von gleicher Kohlenstoffatomzahl isomeren Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Kohlenstoffkette, die aus drei bis acht Methylengruppen bestehen. Man bezeichnet dieselben entweder nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Methylengruppen als *Polymethylene*, oder nach den normalen, mit ihnen isomeren Olefinen unter Vorsetzung eines R als R-, d. h. *Ring-olefine* (B. **21**, 2720 Anm.; **26**, 1085 Anm.) oder nach den Genfer Beschlüssen (Bd. I) mit dem Namen der normalen Paraffine gleicher Kohlenstoffatomzahl unter Vorsetzung von »Cyclo« als [*Cycloparaffine*]. Man bevorzugt von diesen drei Bezeichnungsweisen die erste und die dritte.

Trimethylen [Cyclopropan] . $\begin{matrix} CH_2 \\ \dot{C}H_2 \end{matrix} > CH_2$

Tetramethylen [Cyclobutan] . $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \dot{C}H_2-\dot{C}H_2 \end{matrix}$

Pentamethylen [Cyclopentan] $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \dot{C}H_2-CH_2 \end{matrix} > CH_2$

Hexamethylen [Cyclohexan] . $\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ \dot{C}H_2-CH_2-\dot{C}H_2 \end{matrix}$

Heptamethylen [Cycloheptan] $\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ \dot{C}H_2-CH_2-CH_2 \end{matrix} > CH_2$.

Das Hexamethylen heisst auch Hexahydrobenzol und das Heptamethylen: Suberan. Zur Nomenclatur ringförmiger Substanzen vgl. auch B. **29**, 587.

Wie sich an die Paraffine die Olefine und Diolefine schliessen, so an die Cycloparaffine: Cycloolefine, Cyclodiolefine und Cyclotriolefine.

Eine besondere Bedeutung beansprucht von den carbocyclischen Gebilden das Benzol, der Grundkohlenwasserstoff der sog. aromatischen Substanzen oder Benzolderivate, der zahlreichsten Klasse organischer Verbindungen. Nimmt man nach dem Vorgang von Aug. Kekulé in dem Benzol einen Ring von 6 Kohlenstoffatomen an, die sich mit einander in abwechselnder doppelter und einfacher Bindung befinden — eine Annahme, die in diesem Werke bevorzugt wird — so ist das Benzol ein Cyclotriolefin:

$$\text{Benzol [Cyclohexatriën]} \quad CH \begin{matrix} \diagup CH-CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup \end{matrix} CH.$$

Durch Addition von Wasserstoff gelingt es, das Benzol in Hexahydrobenzol, Hexamethylen oder Cyclohexan zu verwandeln. In immer wachsender Zahl werden Umwandlungsproducte aromatischer Verbindungen bekannt, die sich auf das Dihydro- oder Tetrahydrobenzol — [Cyclohexadiën] und [Cyclohexen] — als Grundkohlenwasserstoffe zurückführen lassen, und die man im Verein mit den Hexamethylen- oder Hexahydrobenzolabkömmlingen als hydroaromatische Verbindungen zu bezeichnen pflegt. Zu diesen gehören auch viele in der Natur vorkommende Verbindungen, vor allem solche der Terpen- und Campher-Reihe. Bei strenger Befolgung des hier entwickelten Systems würden sich hinter jedes Cycloparaffinsystem die entsprechenden Cycloolefinsysteme mit derselben Kohlenstoffatomzahl reihen. Allein die Behandlung der hydroaromatischen Verbindungen setzt so sehr die Kenntniss der aromatischen Substanzen voraus, dass wir die ersteren nicht vor, sondern hinter die letzteren stellen. Wir behandeln zunächst die tri-, tetra-, penta-, hepta- und octocarbocyclischen Verbindungen, hierauf folgen die hexacarbocyclischen Verbindungen.

Die aromatischen Substanzen zeigen in vieler Hinsicht ein eigenartiges, von dem der aliphatischen Verbindungen abweichendes Verhalten. Dagegen nähern sich die hydroaromatischen Verbindungen, wie auch die bekannten tri-, tetra-, penta-, hepta- und octocarbocyclischen Verbindungen in ihrem chemischen Ver-

halten den gesättigten, oder falls sie im Ring doppelt gebundene Kohlenstoffatompaare enthalten, den ungesättigten aliphatischen Substanzen. Man bezeichnet daher diese Klassen von Verbindungen im Gegensatz zu den aromatischen Verbindungen als aliphatisch-cyclische oder alicyclische gesättigte und ungesättigte Verbindungen (B. **22**, 769).

Die Untersuchung der carbocyclischen Verbindungen hat gelehrt, dass der Tri- und Tetramethylenring sich leichter aufspaltet, wie der beständigere Pentamethylen- oder Hexamethylenring, während Hepta- und Octomethylenringe sich wieder schwieriger bilden und meist leicht in Ringe geringerer Kohlenstoffzahl umgewandelt werden können.

Aehnliche Erscheinungen sind uns bei der Bildung einiger heterocyclischer Abkömmlinge aliphatischer Substanzen, z. B. den Lactonen, den Lactamen und den Dicarbonsäureanhydriden (vgl. Bd. I) u. a. m. entgegengetreten. Bei den Oxysäuren wurde eine Vorstellung über die räumliche Anordnung oder Configuration von Kohlenstoffketten angedeutet, welche das seltene Auftreten der Bildung von $\alpha$- und $\beta$-Lactonen, gegenüber der Leichtigkeit, mit der sich $\gamma$- und $\delta$-Lactone bilden, verständlich machen sollte Ein Erklärungsversuch der verschiedenen Beständigkeit des Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylenrings ist die

**Spannungstheorie** von A. v. Baeyer (B. **18**, 2278; **23**, 1275). Diese Theorie geht von folgender Annahme aus: »Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in Richtungen, welche den Mittelpunkt einer Kugel mit den Ecken ihres eingeschriebenen regelmässigen Tetraëders verbinden und demnach miteinander einen Winkel von $109^0\,28'$ bilden.« Diese vier Verbindungslinien werden Axen genannt.

»Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, welche jedoch mit der Grösse der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat.« Die Annahme von Valenzkräften, die unter einem Winkel wirken, ist ausgeschlossen, die Grösse des Ablenkungswinkels ist ein Maass für die Spannung. »Beim Aethylen erfährt die Richtung der Anziehung für beide Valenzen jedes Kohlenstoffatoms eine gleich grosse Ablenkung, bis die Richtungen parallel geworden sind. Der Ablenkungswinkel ist bei Aethylen $\frac{109^0\,28'}{2} = 54^0\,44'$. Beim Trimethylen, welches man sich als ein gleichseitiges Dreieck denken kann, beträgt der Winkel, den die Axen miteinander machen müssen, $60^0$, die Ablenkung einer jeden $\frac{1}{2}\,(109^0\,28' - 60^0) = 24^0\,44'$.«

In derselben Art ergeben sich die folgenden Ablenkungen:

| | | |
|---|---|---|
| für Tetramethylen | $\frac{1}{2}\,(109^0\,28' - 90^0)$ | $= 9^0\,44'$ |
| für Pentamethylen | $\frac{1}{2}\,(109^0\,28' - 108^0)$ | $= 0^0\,44'$ |
| für Hexamethylen | $\frac{1}{2}\,(109^0\,28' - 120^0)$ | $= -5^0\,16'$ |
| für Heptamethylen | $\frac{1}{2}\,(109^0\,28' - 128^0\,34')$ | $= -9^0\,33'$ |
| für Octomethylen | $\frac{1}{2}\,(109^0\,28' - 135^0)$ | $= -12^0\,51'$. |

Dabei ist allerdings vorausgesetzt, dass die Kohlenstoffatome in derselben Ebene, der Ringebene, liegen.

In dem Dimethylen oder Aethylen hat die grösste Ablenkung der Richtung der Anziehung beider Valenzen stattgefunden, in ihm herrscht die

grösste Spannung, es ist der lockerste Ring, der durch Chlor, Brom, Bromwasserstoff, Jod, leicht gesprengt wird. Das Trimethylen addirt weit schwieriger. Tetra-, Penta-, Hexamethylenringe verhalten sich nicht mehr wie ungesättigte Verbindungen, sie sind gegen Halogene, Halogenwasserstoffsäuren und Kaliumpermanganat sehr beständig. In Uebereinstimmung mit diesen Ansichten zeigte die Bestimmung der Verbrennungswärmen der einfachsten Cycloparaffine eine beträchtliche Abnahme vom Tri- bis zum Hexamethylen (B. **25**, R. 496). Nach Baeyer's Spannungstheorie bildet sich der Pentamethylenring noch leichter wie der Hexamethylenring, eine Folgerung, die der Anstoss wurde zu einer Reihe erfolgreicher Versuche, Pentamethylenderivate zu bereiten (vgl. B. **28**, 655).

## Methoden der Ringbildung bei Cycloparaffinkörpern.

Eine besondere Bedeutung beanspruchen die Methoden, nach welchen offene Kohlenstoffketten in geschlossene Kohlenstoffketten umgewandelt werden. Im Hinblick auf die früher gegebene Begriffsbestimmung von Kernsynthesen als Reactionen, durch welche Kohlenstoffatome, die vorher nicht miteinander verbunden waren, miteinander in Verbindung treten (Bd. I), ist jede Umwandlung einer offenen in eine geschlossene Kohlenstoffkette eine Kernsynthese In der That sind es bekannte kernsynthetische Methoden, durch deren Anwendung auf geeignete aliphatische Substanzen man die Ringschliessung unter Bildung von Cycloparaffinkörpern herbeigeführt hat. Die Thatsachen, um die es sich hier handelt, sind bereits im ersten Band an den verschiedensten Stellen zu erwähnen gewesen. Sie bilden als Uebergangsreactionen die genetische Verknüpfung des Gebietes der Paraffine mit dem Gebiet der Cycloparaffine; die wichtigsten derselben sollen daher übersichtlich zusammengestellt werden:

1. Cycloparaffine selbst entstehen durch Einwirkung von Natrium (vgl. Würtz'sche Reaction Bd. I) oder Zink auf dibromsubstituirte Paraffine, die Bromwasserstoffsäureester der Glycole:

$$CH_2{<}^{CH_2Br}_{CH_2Br} \longrightarrow CH_2{<}^{CH_2}_{CH_2}$$

$$\begin{matrix} CH_2\text{—}CHBr.CH_3 \\ CH_2\text{—}CH_2Br \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2\text{—}CHCH_3 \\ CH_2\text{—}CH_2 \end{matrix}$$

$$CH_2{<}^{CH_2\text{—}CHBrCH_3}_{CH_2\text{—}CH_2Br} \longrightarrow CH_2{<}^{CH_2\text{—}CHCH_3}_{CH_2\text{—}CH_2}$$

$$\begin{matrix} CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2Br \\ CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2Br \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2 \\ CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_2 \end{matrix}$$

*α*-Monobromderivate der Glutarsäurereihe geben schon bei der Behandlung mit alkoh. Kali Trimethylencarbonsäuren. (s. S. 7, 8).

2. Intramoleculare Pinakonbildung. Bei der Reduction der Ketone entstehen neben secundären Alkoholen: ditertiäre Glycole, die Pinakone. Reducirt man das Diacetylpentan, so entsteht neben einem aliphatischen disecundären Glycol ein ditertiäres Glycol, ein cyclisches Pinakon (vgl. a. C. 1898 I, 888; II, 920):

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2-CO.CH_3\\CH_2-CH_2-CO.CH_3\end{matrix} \begin{matrix}\nearrow CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH(OH)CH_3\\CH_2-CH_2-CH(OH)CH_3\end{matrix}\\ \searrow CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2-C(OH)CH_3\\CH_2-CH_2-C(OH)CH_3\end{matrix}\end{matrix}$$

3. Metallorganische Synthese cyclischer Alkohole. Die Synthese eines tertiären Alkohols aus einem Magnesiumalkyljodid und einem Keton (s. B. I) verläuft intramolecular bei der Einwirkung von Magnesium auf δ-Acetobutyljodid:

$$\begin{matrix}CH_2.CH_2J\\CH_2.CH_2.COCH_3\end{matrix} \xrightarrow{Mg} \begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}OMgJ\\CH_3\end{matrix}$$

4a. Intramoleculare Acetessigestercondensation. Lässt man Natrium auf Adipinsäureester einwirken, so erfolgt unter intramolecularer, der Acetessigesterbildung entsprechender Condensation die Entstehung eines cyclischen β-Ketoncarbonsäureesters:

$$\begin{matrix}CH_2-CH_2-COOC_2H_5\\CH_2-CH_2-COOC_2H_5\end{matrix} \xrightarrow[-C_2H_5OH]{} \begin{matrix}CH_2-CH-COOC_2H_5\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CO$$

Ebenso verhalten sich die Ester der Pimelinsäuren, welche β-Ketonsäureester mit sechsgliedriger Ringkette liefern.

4b. Oxalessigestercondensation: Aus Oxalester und Glutarsäureester mit Natriumaethylat entsteht Diketopentamethylendicarbonsäureester:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2CO_2C_2H_5\\CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} \longrightarrow CH_2<\begin{matrix}CH(CO_2C_2H_5)-CO\\CH(CO_2C_2H_5)-CO\end{matrix}$$

Aehnlich reagieren β-substituirte Glutarsäureester, Acetondicarbonsäureester, Dibenzylketon u. a. m. mit Oxalester und Natriumaethylat.

5. Cyclische Synthesen mittelst Malonsäureestern, Acetessigestern etc.: Bei der Einwirkung von Alkylenbromiden auf Dinatriummalonsäureester entstehen Cycloparaffindicarbonsäureester (W. H. Perkin jun.):

$$\begin{matrix}CH_2.Br\\CH_2.Br\end{matrix} + Na_2C(CO_2C_2H_5)_2 = \begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C(CO_2C_2H_5)_2 + 2NaBr$$

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2.Br\\CH_2.Br\end{matrix} + Na_2C(CO_2C_2H_5)_2 = CH_2<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C(CO_2C_2H_5)_2 + 2NaBr$$

$$\begin{matrix}CH_2-CH_2.Br\\CH_2-CH_2.Br\end{matrix} + Na_2C(CO_2C_2H_5)_2 = \begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C(CO_2C_2H_5)_2 + 2NaBr.$$

Durch Einführung der Bromadditionsproducte von Olefinmono- und Olefindicarbonsäureestern an Stelle von Alkylenbromiden ist diese Reaction zur Darstellung zahlreicher Trimethylenderivate verwendet worden. Wie Malonester verhält sich auch Cyanessigester (C. 1899 II, 36, 824).

Lässt man auf 1,4-Dibrom-n-pentan Natriumacetessigester einwirken, so entsteht 1,2-Methylacetyl-pentamethylencarbonsäureester (B. 21, 742):

$$\begin{matrix}CH_3.CHBrCH_2\\CH_2.CH_2.Br\end{matrix} + 2\begin{matrix}CHNa.CO_2C_2H_5\\CO.CH_3\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.CH<^{CH_3}\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CH<\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\COCH_3\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2CO_2C_2H_5\\COCH_3\end{matrix} + 2NaBr.$$

6. Aus den Dinatriumverbindungen der Alkylendimalonsäureester nimmt Jod oder Brom das Natrium unter Ringschliessung heraus, wie Jod den Natriumacetessigester in Diacetbernsteinsäureester, den Mononatriummalonsäureester in Dimalonsäureester um-

wandelt. Aus den so gewonnenen Cycloparaffintetracarbonsäuren entstehen durch Abspaltung von $2CO_2$ Cycloparaffindicarbonsäuren (W. H. Perkin jun.):

$$CH_2<\begin{matrix}CNa(CO_2C_2H_5)_2\\CNa(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} \rightarrow CH_2<\begin{matrix}C(CO_2C_2H_5)_2\\ \dot{C}(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} \rightarrow CH_2<\begin{matrix}CHCO_2H\\ \dot{C}HCO_2H\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}CH_2-CNa(CO_2C_2H_5)_2\\ \dot{C}H_2-CNa(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_2-C(CO_2C_2H_5)_2\\ \dot{C}H_2-\dot{C}(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH_2-CHCO_2H\\ \dot{C}H_2-\dot{C}HCO_2H\end{matrix}$$

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2.CNa(CO_2C_2H_5)_2\\CH_2.CNa(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} \rightarrow CH_2<\begin{matrix}CH_2-C(CO_2C_2H_5)_2\\CH_2-\dot{C}(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} \rightarrow CH_2<\begin{matrix}CH_2-CHCO_2H\\CH_2-\dot{C}HCO_2H\end{matrix}$$

Ebenso verhält sich die Dinatriumverbindung des $\alpha\alpha_1$-Diacetyladipinsäureesters gegen Jod

7. Cyclische Ketonbildung. Wie die Calciumsalze der Paraffinmonocarbonsäuren bei der Destillation für sich offene Ketone liefern, so entstehen aus den Calciumsalzen einiger höherer normalen Paraffindicarbonsäuren bei der trockenen Destillation cyclische Ketone (J. Wislicenus):

$$\begin{matrix}CH_2-CH_2-CO_2\\ \dot{C}H_2-CH_2-CO_2\end{matrix}>Ca \downarrow \begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \dot{C}H_2-CH_2\end{matrix}>CO \qquad CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2-CO_2\\CH_2-CH_2-CO_2\end{matrix}>Ca \downarrow CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CO \qquad \begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_2-CO_2\\ \dot{C}H_2-CH_2-CH_2-CO_2\end{matrix}>Ca \downarrow \begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_2\\ \dot{C}H_2-CH_2-CH_2\end{matrix}>CO$$

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_2-CO_2\\CH_2-CH_2-CH_2-CO_2\end{matrix}>Ca \longrightarrow CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2-CH_2\end{matrix}>CO.$$

8. Aliphatische Diazoverbindungen, wie Diazomethan (Bd. I) und Diazoessigester, addiren sich an Olefinmono- und -dicarbonsäureester unter Bildung cyclischer Azoverbindungen oder Pyrazolinverbindungen, die leicht unter Abspaltung von Stickstoff in Trimethylencarbonsäuren übergehen (E. Buchner):

$$\begin{matrix}N{=}N\\ \diagdown\diagup\\ CH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CHCO_2C_2H_5\\ \|\\ CHCO_2C_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}N{=}N-CHCO_2C_2H_5\\ | \qquad |\\ CH_2-CHCO_2C_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{-N_2} CH_2<\begin{matrix}CHCO_2C_2H_5\\ |\\ CHCO_2C_2H_5\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}N{=}N\\ \diagdown\diagup\\ CO_2C_2H_5CH\end{matrix} + \begin{matrix}CHCO_2C_2H_5\\ \|\\ CH_2\end{matrix} = \begin{matrix}N{=}N-CHCO_2C_2H_5\\ | \qquad |\\ CO_2C_2H_5CH-CH_2\end{matrix} \xrightarrow{-N_2} CO_2C_2H_5CH<\begin{matrix}CHCO_2C_2H_5\\ |\\ CH_2\end{matrix}$$

Vgl. auch die Condensation von Benzol mit Diazoessigester zu Pseudophenylessig- oder Norcaradiëncarbonsäureester.

## I. Tri-, tetra-, penta-, hepta- und octocarbocyclische Verbindungen.

Eine Reihe von Naturproducten stehen mit diesen Gruppen von carbocyclischen Verbindungen in naher Beziehung; vgl. Caron, Eucarvon, Pinen, Campher, Tropin, Ecgonin, Pseudopelletierin u. a. m Es ist daher das wissenschaftliche und practische Interesse für diese Körpergruppen letzter Zeit mehr in den Vordergrund getreten.

## A. Trimethylengruppe.

**Trimethylen** [*Cyclopropan*] $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{\dot{C}H_2}\!\!>\!CH_2$ ist ein leicht verdichtbares Gas. Es entsteht aus Trimethylenbromid mit Natrium (Freund 1882), oder mit Alkohol und Zinkstaub (B. **20**, R. 706; C. 1900 II, 42). Es verbindet sich noch mit Brom (bes. bei Gegenwart von HBr-Säure, wobei hauptsächlich Trimethylenbromid $CH_2Br.CH_2.CH_2.Br$ entsteht s. C. 1900 II, 465, 1267) und mit Jodwasserstoff (Bldg. von n-Propyljodid) aber schwieriger als Propylen $CH_2{=}CHCH_3$; in der Rothglut wird es in Propylen umgelagert (B. **29**, 1297; C. 1899 I, 925; II, 287). Durch $MnO_4K$-Lösung wird Trimethylen in der Kälte nicht oxydirt (B. **21**, 1282). Ueber den Unterschied der Bildungswärmen von Trimethylen und Propylen vgl. C. 1899 II, 801. **Methyltrimethylen**, Kp. 4⁰ (B. **28**, 22; C. 1902 I, 1277). 1,1-**Dimethyltrimethylen**, Kp. 21⁰ (C. 1899 I, 254; 1900 II, 1069). 1,1,2- und 1,2,3-**Trimethyltrimethylen** s. B. **34**, 2856. **Vinyltrimethylen** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{|\;\;CH_2}\!\!>\!CHCH{=}CH_2$, Kp. 40⁰, D. 0,73, entsteht in eigenthümlicher Reaction bei der Einwirkung von Alkohol und Zinkstaub auf das Tetrabromhydrat des Pentaerythrits (vgl. Bd. I); durch $KMnO_4$ wird es zu dem Glycol $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}\!\!>\!CH\!-\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CHOH}{CH_2OH}$ oxydirt, das durch weitere Oxydation mit verd. Salpetersäure $\alpha$-Oxyglutarsäure liefert; mit Brom bildet es ein Dibromid, aus dem beim Erhitzen mit Bleioxyd Ketopentamethylen (S. 14) entsteht (B. **29**, R. 780; C. 1897 II, 696; vgl. auch C. 1898 II, 475 Anm.).

**Monochlortrimethylen**, Kp. 43⁰ (B. **24**, R. 637). **Dichlortrimethylen**, Kp. 74⁰ (B. **25**, 1954).

**Aminotrimethylen** $(C_3H_5)$-$NH_2$, Kp. 49⁰, aus dem Trimethylencarbonsäureamid mit KOBr (C. 1901 II, 579).

**Trimethylenmethylamin** $(C_3H_5)CH_2NH_2$. Kp. 86⁰, aus Trimethylencarbonsäurenitril durch Reduction erhalten, liefert mit salpetriger Säure

**Trimethylencarbinol** $(C_3H_5)CH_2OH$, Kp. 126⁰ (C. 1902 I, 913).

**Acetyltrimethylen** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{\dot{C}H_2}\!\!>\!CH.COCH_3$, Kp. 113⁰, entsteht aus Acetopropylbromid durch HBr-Abspaltung mittelst KOH (C. 1898 II, 474), sowie aus Acetyltrimethylencarbonsäure (s. u.) durch Erhitzen. Durch Mineralsäuren wird der Dreiring gespalten. Umsetzung mit $Mg(CH_3)J$ liefert

**Trimethylendimethylcarbinol** $(C_3H_5)C(CH_3)_2OH$, Kp. 123⁰, welches durch Oxalsäure unter Ringspaltung zu Dimethyltetramethylenoxyd $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2{-}C(CH_3)_2}{\dot{C}H_2{-}CH_2}\!\!>\!O$ isomerisirt wird. (B. **34**, 3887). — Ueber eine andere Auffassung der Constitution des sog. Acetyltrimethylens und seiner Abkömmlinge s. auch B. **36**, 1379.

**Trimethylencarbonsäuren** (A. **284**, 197) entstehen nach den allgemeinen Methoden der Ringbildung 5, 6 und nach der nur zu Trimethylenabkömmlingen führenden Methode 8 (S. 6). Aus denjenigen Trimethylenpolycarbonsäuren, welche 2 Carboxyle mit einem Kohlenstoffatom gebunden enthalten, entstehen durch $CO_2$-Abspaltung die Carboxyl-ärmeren Carbonsäuren. Merkwürdige Isomerieerscheinungen (Cis- und Transformen) führt man auf die Stellung der Carboxyle auf derselben oder verschiedenen Seiten der Trimethylenringebene zurück, ähnlich wie die Isomerie der Trithioaldehyde (B. I).

**Trimethylencarbonsäure** $C_3H_5.CO_2H$, F. 18⁰, Kp. 183⁰, ist isomer mit Crotonsäure; ihr Nitril Kp. 118⁰, ist beim Destilliren von γ-Chlorbutyronitril über KOH erhalten worden; Aethylester, Kp. 134⁰; Chlorid, Kp. 121⁰; Amid, F. 124⁰ (C. 1901 II, 579; 1902 I, 913). Die Säure entsteht auch neben Butyrolacton durch Erhitzen von

**Trimethylen-1,1-dicarbonsäure** (*Vinaconsäure*) $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{\dot{C}H_2}>C(CO_2H)_2$, F. 140⁰ (s. Methode 5, S. 5). Mit BrH geht letztere in Bromaethylmalonsäure $BrCH_2CH_2.CH(CO_2H)_2$ über, sie addirt auch Brom (B. **18**, 3314), aber durch $NO_3H$, $MnO_4K$, wie durch nascirenden Wasserstoff wird sie nicht verändert (B. **23**, 704; **28**, 8). Mit Na-Malonsäureester condensirt sich der Ester der Vinaconsäure zu Butantetracarbonsäureester, verhält sich hierbei also analog wie die α,β-Olefincarbonsäureester (vgl. Bd. I u. B. **28**, R. 464). Ueber die Constitution der Vinaconsäure und der homologen **Methylvinaconsäure** s A. **294**, 89. **1,1-Cyantrimethylencarbonsäure** F. 149⁰, aus Cyanessigester-natrium und Aethylenbromid (C. 1899 II, 824). **Acetyltrimethylencarbonsäureester** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{\dot{C}H_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{COOC_2H_5}$, Kp. 195⁰, aus Acetessigesternatrium und Aethylenbromid (B. **17**, 1440).

**Trimethylen-1,2-dicarbonsäure** ist in 2 isomeren Modificationen bekannt, die man als cis- und cistrans- oder trans-Form unterscheidet (A. **245**, 128):

| Γ-cis Form | Γ-cistrans Form |
| --- | --- |
| $CO_2H$ $CO_2H$ | $CO_2H$ H |
| C——C | C——C |
| $H\diagdown CH_2 \diagup H$ | $H\diagdown CH_2 \diagup CO_2H$ |

cis-**Trimethylen-1,2-dicarbonsäure,** F. 139⁰, Anhydrid, F. 59⁰, entsteht aus Trimethyl-1,2-tri- und 1,2-tetracarbonsäure durch Erhitzen, cistrans-**Trimethylen-1,2-dicarbonsäure,** F. 175⁰, entsteht auch aus Monobromglutarsäureester mit alkohol. Kalilauge (C. 1900 I, 284). Ihr Methylester, Kp. etwa 210⁰, entsteht aus Acryldiazoessigester nach Bildungsweise 8, S. 6, neben Glutaconsäureester und aus Fumarsäureester mit Diazomethan (B. **27**, 1888; **28**, R. 290).

**Trimethylen-1,2-tricarbonsäure** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H)_2}{CHCO_2H}$, F. 187⁰ unter Zersetzung. Ihr Aethylester, Kp. 276⁰, entsteht aus αβ-Dibrompropionsäureester (B. **17**, 1187) und aus α-Bromacrylsäureester mit Na-Malonsäureester nach Bildungsweise 5 (S. 5) (B. **20**, R. 140, 258).

Sym. **Trimethylen-1,2,3-tricarbonsäure** $CO_2HCH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCO_2H}{\dot{C}HCO_2H}$, cis-Form F. 150—153⁰, cistrans-Form F. 220⁰. Anhydrid, F. 187⁰, Kp. 265⁰. Die cis-Säure entsteht aus der 1,2,3-Tetracarbonsäure (B. **17**, 1652), die cistrans-Säure aus Fumarsäurediazoessigester (B. **23**, 2583); letztere Säure wird ferner bei der Oxydation der Isophenylessig- oder Norcaradiëncarbonsäure (S 6) mit $MnO_4K$ erhalten (B. **34**, 995). **Alkyltrimethylentricarbonsäuren** s. B. **27**, 868.

**Trimethylen-1,2-tetracarbonsäure** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H)_2}{\dot{C}(CO_2H)_2}$ geht bei 200⁰ in das Anhydrid der cis-1-2-Dicarbonsäure über. Ihr Aethylester, F. 43⁰, $Kp._{12}$ 187⁰, entsteht nach Bildungsweise 6, S. 6 (B. **23**, R. 241).

**Trimethylen-1,2,3-tetracarbonsäure** $(CO_2H)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCO_2H}{\dot{C}HCO_2H}$ geht bei 95 bis 100⁰ in cis-1,2,3-Tricarbonsäure über. Ihr Aethylester, Kp. 246⁰, ent-

steht aus Dibrombernsteinsäureester nach Bildungsweise 5, S. 5. cis-1-2-trans-1,3-Säure zersetzt sich bei 196—198⁰ (B. 28, R. 290).

**1,1-Dimethyl-2,3-trimethylendicarbonsäure**, *Caronsre.* $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCO_2H}{\dot{C}HCO_2H}$ trans-Form, F. 213⁰, geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in die cis-Form, F. 176⁰, über; das Anhydrid der cis-Form schmilzt bei 55⁰. Die Caronsäuren entstehen durch Oxydation mit $MnO_4K$ aus Caron (s. Terpenketone), welches daher einen Trimethylenring enthält. Synthetisch sind die Caronsäuren aus α-Brom-ββ-dimethylglutarsäureester mit alkoholischem Kali gewonnen worden (C. 1899 I, 522), durch Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure werden die Caronsäuren leicht in Terebinsäure (s. d.) umgelagert. Erwärmt man $\alpha\alpha_1$-Dibrom-ββ-dimethylglutarsäureester mit alkohol. Kali so entsteht **Aethoxycaronsäure** $(CH_3)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OC_2H_5)CO_2H}{\dot{C}HCO_2H}$, F. 138⁰ (C 1901 II, 110).

Als **1,2-Dimethyltrimethylen-1,2-dicarbonsäure**, F. 154⁰, wird die Säure aufgefasst, deren Ester aus Oxytrimethylbernsteinsäureester mit $PCl_5$ erhalten wurde (C. 1901 I. 512).

**1,1-Dialkyl-2,3-dicyantrimethylen-2,3-dicarbonsäuren** sind in Form ihrer Imide, der allgemeinen Formel: $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R^1}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN)_CO}{\dot{C}(CN)_CO}>NH$, in beträchtlicher Zahl aus den entsprechenden Dialkyldicyandibromglutarimiden erhalten worden (C. 1899 II, 439; 1901 I, 57).

**Trimethylentricyantricarbonsäureester** $\genfrac{}{}{0pt}{}{ROCOC(CN)}{ROCO\dot{C}(CN)}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CN}{COOR'}$, F. 119⁰, bildet sich bei der Einwirkung von Brom oder Jod auf Na-Cyanessigester in Aether; er gibt bei der Verseifung Trimethylentetra- und weiterhin -1,2,3-tricarbonsäure (B. 33, 2979).

**Methylcyclopropendicarbonsäure** $CH_3CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H)}{\ddot{C}(CO_2H)}$, F. 200⁰, s. B. 26, 750; 34, 1993.

## B. Tetramethylengruppe.

Zur Gewinnung der Tetramethylenverbindungen fanden die Ringschliessungsmethoden 1, 5 und 6 Verwendung.

**Tetramethylen** ist noch nicht bekannt, vgl. B. 35, 2114.

**Methyltetramethylen** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2_CHCH_3}{\dot{C}H_2_\dot{C}H_2}$, Kp. 39 - 42⁰, nach Methode 1, S. 4.

**Amidotetramethylen** $C_4H_7.NH_2$, Kp. 81⁰, entsteht aus dem Amid der Tetramethylencarbonsäure (s. u.) mit Brom und Alkali; mit salpetriger Säure gibt es

**Oxytetramethylen** $C_4H_7.OH$, Kp. 123⁰, welches beim Erhitzen mit conc. HBr-Säure neben seinem Bromid (Kp. 103⁰) unter Ringspaltung 1,3-Dibrombutan $CH_2BrCH_2\,CHBr.CH_3$ liefert (J. Ch. Soc. 65, 950).

**Tetramethylen-methylamin** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH.CH_2NH_2}{\dot{C}H_2.\dot{C}H_2}$, Kp. 110⁰, aus dem Tetramethylencyanid durch Reduction, gibt mit salpetriger Säure einen Alkohol $C_5H_9.OH$ und einen Kohlenwasserstoff $C_5H_8$; ersterer scheint ein Gemisch von Tetramethylencarbinol $C_4H_7.CH_2OH$ und Cyclopentanol (S. 13) zu sein, ebenso der Kohlenwasserstoff ein Gemenge von Tetramethylenmethylen $C_4H_6:CH_2$

und Cyclopenten (S. 12), sodass theilweise eine Isomerisation des viergliedrigen Ringes in den fünfgliedrigen stattgefunden hat (C. 1903 I, 828).

**Tetramethylen-methylcarbinol** $C_4H_7.CH(OH)CH_3$, Kp. 144°, aus Tetramethylenmethylketon durch Reduction.

**Tetramethylen-diaethylglycol** $[C_4H_7C(OH)C_2H_5]_2$, F. 95°, aus dem Tetramethylenaethylketon durch Reduction.

**Tetramethylen-methyl- und -aethylketon**, Kp. 135° und 145°, aus dem Carbonsäurechlorid mit Zinkalkylen (B. **25**, R. 371). **Ditetramethylenketon** $(C_4H_7)_2CO$, Kp. 205°, aus dem Kalksalz der Carbonsäure.

**Dimethyl- u. Diaethyl-tetramethylenketon** $\begin{matrix} C_2H_5CH-CO \\ CH_2-CHC_2H_5 \end{matrix}$, F. 45° bis 120° und 160—165°. Diese Constitution wird Substanzen zugeschrieben, welche bei der Destillation der Ba-Salze von $\alpha,\alpha_1$-Dimethyl- und Diaethylglutarsäure erhalten wurden (C. 1897 II, 342).

**Tetramethylencarbonsäure** $C_4H_7CO_2H$, Kp. 194°, riecht fettsäureähnlich und entsteht aus der 1,1-Dicarbonsäure, Aethylester, Kp. 160°; Chlorid, Kp. 142°; Anhydrid, Kp. 160°; Amid, F. 130°; Nitril, Kp. 150° (B. **21**, 2692; C. 1899 II, 824).

**Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure** schmilzt bei 155°, wobei sie in die Monocarbonsäure übergeht. Ihr Aethylester, Kp. 224°, entsteht nach Methode 5. S. 5; Nitrilester, Kp. 214°, aus Trimethylenbromid und Natriumcyanessigester (C. 1899 II, 824).

cis-**Tetramethylen-1,2-dicarbonsäure**, F. 137°, entsteht aus der Tetracarbonsäure. Anhydrid, F. 77°, Kp. 271° (B. **26**, 2243). Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 190° entsteht die trans-Säure, F. 131° (B. **27**, R. 734). Durch Bromiren mit Br und P wird 1,2-Dibromtetramethylendicarbonsäure gebildet, deren Ester durch Behandlung mit Alkohol und Jodkalium in den Ester der **Cyclobutendicarbonsäure** $\begin{matrix} CH_2-CCO_2H \\ CH_2-CCO_2H \end{matrix}$, F. 178° u. Z., übergeführt wird, welche leicht ein Anhydrid liefert (J. Ch. Soc. **65**, 950).

**Tetramethylen-1,3-dicarbonsäure**, cis-Form, F. 136°, trans-Form, F. 171°, sind aus den Einwirkungsproducten von Formaldehyd auf Malonsäureester, sowie aus $\alpha$-Chlorpropionsäureester mit Natriumalkoholat gewonnen worden (C. 1898 II, 29).

**Tetramethylen-1,2-tetracarbonsäure**, F. 145—150°, wobei sie in die cis-1,2-Dicarbonsäure übergeht. Ihr Ester entsteht nach Methode 6. S. 5.

**Diacetyltetramethylendicarbonsäureester** entsteht nach Methode 6. S. 5. (B. **19**, 2048).

**Ketotetramethylentricarbonester** wie:

$$\begin{matrix} CO-CHCOOR \\ | \quad\quad | \\ ROCOCH-C{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{COOR}} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CO-C{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{COOR}} \\ | \quad\quad | \\ ROCOCH-C{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{COOR}} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CO-C{\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{COOR}} \\ | \quad\quad | \\ ROCOCH-C{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{COOR}} \end{matrix}$$

entstehen durch Condensation von Na-Malonester, bez. Methyl- oder Aethylmalonester mit Citraconester in alkoholischer Lösung, indem wahrscheinlich die zunächst entstehenden Tetracarbonester mit offener Kette *cyclische Acetessigestercondensation* (S. 5) erleiden. Durch Verseifen mit Salzsäure werden aus obigen Substanzen 2 Carboxaethylgruppen abgespalten und es entstehen folgende **1-Ketotetramethylen-3-carbonsäuren** (B. **33**, 3751):

$$\begin{array}{ccc} CO - CH_2 & CO - CHCH_3 & CO - CHC_2H_5 \\ CH_2 - C{<}^{CH_3}_{COOH} & CH_2 - C{<}^{CH_3}_{COOH} & CH_2 - C{<}^{CH_3}_{COOH}. \end{array}$$

**Tetramethylen-1,3-diglyoxylsäure** $COOHCOCH{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CHCOCOOH$, F. 240°, entsteht durch Condensation von Brenztraubensäure und Paraformaldehyd mit conc. Schwefelsäure; sie wird durch Erhitzen mit Alkalien in Aethylen und Oxalsäure zerlegt, mit conc. $SO_4H_2$ in ein Dilacton übergeführt (B. **29**, 2273).

Durch Polymerisation von Olefin- und Acetylencarbonsäuren entstehen zuweilen Substanzen mit viergliedrigem C-Ring:

**Diphenyltetramethylendicarbonsäure,** *a-Truxillsre* $\begin{array}{l} C_6H_5CH - CHCOOH \\ C_6H_5CH - CHCOOH \end{array}$, F. 275°, bildet sich aus Zimmtsäure (s. d.) durch Belichten (B. **35**, 2908, 4128) und findet sich unter den Nebenalkaloïden des *Cocaïns* (s. d.); durch Destillation wird sie wieder in 2 Mol. Zimmtsäure gespalten.

**Diphenyltetrendicarbonsäure** $\begin{array}{l} C_6H_5C{=}CCOOH \\ C_6H_5C{=}CCOOH \end{array}$, F. 259°, entsteht durch Polymerisation von Phenylpropiolsäure beim Erhitzen oder mittelst $POCl_3$; bildet leicht ein Anhydrid und Imid (B. **35**, 1407).

Pinsäure $HOOCCH{<}^{C(CH_3)_2}_{CH_2}{>}CH\,CH_2COOH$ und Norpinsäure $HOOCCH{<}^{C(CH_3)_2}_{CH_2}{>}CHCOOH$ sind Abbauproducte des *Pinens* (s. Terpene), in welchem demgemäss ein Tetramethylenring, der sog. *Piceanring*, angenommen wird.

## C. Pentacarbocyclische Verbindungen.

Die Zahl der bekannten pentacarbocyclischen Verbindungen ist weit grösser als die der tri- und tetracarbocyclischen Verbindungen, sie leiten sich theils vom Cyclopentan oder Pentamethylen, theils vom Cyclopenten ab; Cyclopentadiën findet sich im Vorlauf des Rohbenzols aus Steinkohlentheer. Pentamethylene sind neben Hexamethylenen auch aus den Naphtenen des kaukasischen Petroleums gewonnen worden; auch werden Hexamethylene durch Erhitzen für sich oder mit HJ-Säure unter Druck z. Th. in die isomeren Pentamethylenderivate umgewandelt (vergl. A. **324**, 1 ff.); Cyclopentan und Abkömmlinge desselben hat man ausserdem nicht nur nach den ringsynthetischen Methoden S. 4, 5 und 6 erhalten, sondern auch aus hexacarbocyclischen Ringorthodiketonen durch intramoleculare Atomverschiebung, s. u. Chlordiketopentamethylen. Wir werden der letzteren Reaction bei dem Abbau aromatischer Substanzen (S. 40) wieder begegnen. In ähnlicher Weise sind aus dem Hexaoxybenzol merkwürdige Pentamethylenabkömmlinge erhalten

worden: die Krokonsäure und die Leukonsäure, die später bei dem Hexaoxybenzol abgehandelt werden.

Der Campher, der sich leicht in aromatische Substanzen umwandeln lässt und wahrscheinlich einen fünfgliedrigen Kohlenstoffring, den sog. *Camphoceanring*, enthält, liefert bei verschiedenen Reactionen Pentamethylenderivate, z. B. das Campherphoron, die Camphersäure, die Campholensäure, die Campholytsäure u. a. m. Der Campher und seine cyclischen Umwandlungsproducte werden erst im Anschluss an die Terpene bei den hydroaromatischen Verbindungen nach den Benzolderivaten abgehandelt.

1. **Kohlenwasserstoffe. Pentamethylen,** *R-Penten, Cyclo-Pentan* $CH_2<^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}$, Kp. 50°, aus Pentamethylenjodür durch Reduction. **Methylpentamethylen,** Kp. 70°, ist in dem sog. Hexanaphten aus kaukasischem Petroleum enthalten (C. 1898 II, 412, 576); synthetisch wird es aus 1,5-Dibromhexan, ferner vom Methylcyclopentanon, sowie aus dem tert.-Methylcyclopentanol (S. 13) aus gewonnen (C. 1899 I, 1211; B. 35, 2686). **1,2-Methylaethylcyclopentan,** Kp. 124°. **1,3-Dimethylpentamethylen,** Kp. 93°, aus dem entsprechenden Keton gewonnen, ist optisch inactiv; dagegen wird aus dem Jodid des 1,3-Dimethyl-tert.-cyclopentanols (S. 14) durch Reduction ein *optisch actives* 1,3-Dimethylcyclopentan, Kp. 91°, $[\alpha]_D$ 1,78°, und ebenso aus 1,3-Aethylmethylcyclopentanol ein **1,3-Methylaethylcyclopentan,** Kp. 121°, $[\alpha]_D$ 4,34° erhalten (B. 35, 2678). **1,2-Diphenylpentamethylen,** F. 47°, und **1,2,3,4-Tetraphenylpentamethylen** aus Anhydroaceton- und Anhydrodibenzylketon-benzil s. C. 1901 II, 407, 1310. **Triphenylmethyl- und Triphenyldimethylpentamethylen** aus den entsprechenden cyclischen Pinakonen (s. C. 1903 I, 568).

**Dipentamethenyl** $C_5H_9.C_5H_9$, Kp. 190°, aus Pentamethenylbromür mit Natrium (C. 1899 II, 367).

**Cyclopenten** $CH<^{CH-CH_2}_{CH_2-CH_2}$, Kp. 45°, aus Pentamethylenjodür oder Bromür mit Kali (A. 275, 331; C. 1899 II, 367). **Perchlorcyclopenten** $C_5Cl_8$, F. 41°, Kp. 283°, aus Hexachlorcyclopentenon (S. 14) mit $PCl_5$ (B. 23, 2214). **Methylcyclopenten** $CH<^{CH-CHCH_3}_{CH_2-CH_2}$, Kp. 70°, $[\alpha]_D$ 59,07°, entsteht aus 3-Methylcyclopentanol mittelst Chlorzink oder Oxalsäure, sowie aus dem Jodid mit KOH; bei der Oxydation wird es in $\alpha$-Methylglutarsäure gespalten, was ebenso wie die optische Activität die angenommene Formel beweist (B. 26, 775; 35, 2491).

Ein isomeres Methylcyclopenten, Kp. 72°, wurde aus tert. Amidomethylpentamethylen erhalten (C. 1899 I, 1212).

**Methylmethylencyclopentan** $^{CH_2:C-CH_2}_{CH_2-CH_2}>CHCH_3$, aus 1,3-Dimethyl-tert.-cyclopentanol durch $H_2O$-Abspaltung, sowie aus Methylcyclopentylidenessigsäure (S. 17) durch $CO_2$-Abspaltung dargestellt, wird durch Oxydation zu 1,3-Methylcyclopentanon gespalten (B. 34, 3950; C. 1902 I, 1222). Es ist ebenfalls optisch activ; auffallend ist die im Vergleich zu den entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffen sehr starke optische Activität der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Fünfringen.

**Cyclopentadiën**, *Pentol* (vgl. B. **22**, 916) $CH_2<\begin{smallmatrix}CH=CH\\ \dot{C}H=\dot{C}H\end{smallmatrix}$, Kp. 41°, im Vorlauf des Rohbenzols aus Steinkohlentheer enthalten, ist eine farblose Flüssigkeit, die sowohl von Alkalien als von Säuren heftig angegriffen wird; reducirt ammoniakalische Silberlösung. Es polymerisirt sich bei gewöhnlicher Temperatur bald zu einer dimolecularen Verbindung, Dicyclopentadiën $(C_5H_6)_2$, $Kp._{35}$ 88°, das bei 170° unter theilweiser Rückbildung von Cyclopentadiën siedet, viel beständiger ist als das Monomoleculare und in seinem Verhalten an die Terpene erinnert (B. **29**, 552). Beim Erhitzen unter Druck wird das einfache sowohl, als das dimere Cyclopentadiën in ein höhermoleculares Polymeres umgewandelt, das ebenfalls wieder zum einfachen Cyclopentadiën spaltbar ist (B. **35**, 4151).

Die H-Atome der $CH_2$-Gruppe des Cyclopentadiëns haben ähnliche Reactionsfähigkeit wie in der Gruppe $.CO.CH_2.CO.$ (s. Bd. I): Mit Kalium liefert es in Benzollösung das sehr reactive Cyclopentadiënkalium, das $CO_2$ unter Bildung eines Kaliumsalzes der Biscyclopentadiëncarbonsäure $(C_5H_5.COOH)_2$, F. 210° u. Z., Dimethylester, F 85°, absorbirt. Mit Oxalester condensirt sich Cyclopentadiën mittelst Natriumaethylat zu Cyclopentadiënoxalester $C_5H_5.COCOOC_2H_5$; mit $N_2O_3$ entsteht ein Isonitrosoderivat. Mit Aldehyden und Ketonen bilden sich unter dem Einfluss von Natriumalkoholat gefärbte Kohlenwasserstoffe, welche von dem hypothetischen einfachsten Vertreter $\begin{smallmatrix}CH=CH\\ \dot{C}H=CH\end{smallmatrix}>C=CH_2$ abgeleitet als Fulvene bezeichnet werden z. B. **Dimethylfulven** $C_5H_4{:}C(CH_3)_2$, $Kp._{11}$ 46°, **Methylaethylfulven** $C_5H_4{:}C(CH_3)C_2H_5$, Kp. 185°, orangefarbene Oele, **Diphenylfulven** $C_5H_4{:}C(C_6H_5)_2$, tiefrothe Prismen, F. 82°. Die Fulvene absorbiren, wie auch das Cyclopentadiën selber den Luftsauerstoff unter Bildung von Peroxyden z. B. $[C_5H_4{:}C(CH_3)_2]O_4$ (B. **33**, 666; **34**, 68, 2933).

Mit 1 und 2 Mol. der Halogenwasserstoffsäuren und Halogene liefert Cyclopentadiën Additionsproducte wie: Monchlorcyclopenten $C_5H_7Cl$, $Kp._{40}$ 50°, Trichlorcyclopentan $C_5H_7Cl_3$, Kp. 196°, Tetrachlorcyclopentan $C_5H_6Cl_4$, $Kp._{15}$ 94°; das Monochlorcyclopenten gibt mit Anilin: Anilinocyclopenten $C_5H_7.NHC_6H_5$, $Kp._{25}$ 153°, mit Piperidin: Piperidinocyclopenten $C_5H_7.NC_5H_{10}$, $Kp._{23}$ 94—96° (B. **33**, 3348) Durch Addition von 2 Br an die *conjugirten* Doppelbindungen des Cyclopentadiëns (Thiele) entstehen 2 stereoisomere 1,4-Dibromide $\begin{smallmatrix}CH_CHBr\\ \ddot{C}H_CHBr\end{smallmatrix}>CH_2$, ein festes und ein flüssiges, die durch Oxydation 2 stereoisomere $\alpha\alpha_1$-Dibromglutarsäuren liefern (A. **314**, 296). **Methylaethylcyclopentadiën** s. S. 17.

1,2,4-**Triphenyl-** und 1,2,3,4-**Tetraphenylcyclopentadiën**, F. 149° u. 177°, sowie **Triphenylmethyl-** und **Triphenyldimethylcyclopentadiën**, F. 163° und 128°, entstehen aus den entsprechenden cyclischen Pinakonen durch 2 $H_2O$-Abspaltung (C. 1898 II, 924; 1903 I, 568; B. **36**, 933).

2. **Alkohole. Cyclopentanol** $C_5H_9OH$, Kp. 139°. Bromür, Kp. 137°; Jodür, Kp. 164°; Amin, Kp. 107° (A. **275**, 322) 3-**Methylcyclopentanol** $HOCH<\begin{smallmatrix}CH_2-CHCH_3\\ CH_2-\dot{C}H_2\end{smallmatrix}$, $Kp._{12}$ 49°; Amin, $Kp._{12}$ 42° (B. **25**, 3519; **26**, 775). Beide Alkohole wurden durch Reduction der entsprechenden Ketone erhalten. 2-**Methylcyclopentanol**, Kp. 148° aus Methylcyclopentenon (s. u.). 1- oder tert.-**Methylcyclopentanol**, F. 30°, Kp. 136°, entsteht aus dem entsprechenden Amin, Kp. 144°, das durch Reduction aus dem Nitrirungsproducte des Methylpentamethylens gewonnen wird, ferner aus Cyclopentanon mit $CH_3MgJ$, sowie

auch durch direkte Synthese aus δ-Acetobutyljodid mit Mg (S. 5 und B. **35**, 2684; C. 1899 I, 1212).

1,3-**Dimethyl-tert.-cyclopentanol**, $Kp._{94}$ 89°, ist aus 1-Methyl-3-cyclopentanon mit $CH_3MgJ$ erhalten worden (B. **34**, 3950).

**Pentamethylenglycol** $C_5H_8(OH)_2$, F. 49°, $Kp._{12}$ 127°, aus dem Dibromid des Cyclopentens (C. 1899 II, 367). Eine Reihe weiterer Glycole der Pentamethylenreihe sind durch intramoleculare Pinakonbildung (vgl. S. 4) aus 1,5-Diketonen durch Reduction erhalten worden (vgl. C. 1901 II, 406; 1903 I, 588 u. a. O.).

3. Ring-**Ketone**. Die aus den Calciumsalzen der Adipinsäure, und der alkylirten Adipinsäuren nach Methode 7, S. 6, erhaltenen cyclischen Ketone bildeten das Ausgangsmaterial für die Bereitung der entsprechenden Alkohole, aus denen alsdann die gesättigten und ungesättigten pentacarbocyclischen Kohlenwasserstoffe erhalten wurden. Die Oxime dieser Ketone geben mit conc. Schwefelsäure infolge Beckmann'scher Umlagerung δ-Lactame (s. Bd. I).

**Adipinketon** [*Cyclopentanon*], *Ketopentamethylen* $CO<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}$, Kp. 130°, findet sich in den *Holzölen* (C. 1898 II, 475) und entsteht auch aus 2-Ketopentamethylencarbonsäureester (S. 17) durch Ketonspaltung. Es riecht pfeffermünzähnlich und liefert bei der Oxydation n-Glutarsäure. Oxim, F. 120° (A. **275**, 312). Mit Benzaldehyd condensirt sich das Adipinketon sehr leicht zu einer Mono- und Dibenzalverbindung $C_6H_5CH:(C_5H_6O)$ und $C_6H_5CH:(C_5H_4O):CHC_6H_5$ (B. **29**, 1601, 1836; **36**, 1499). Durch Natriumaethylat werden 2 und 3 Mol. des Cyclopentanons condensirt unter Bildung von Cyclopentanpentanon $(C_5H_6O):(C_5H_8)$, $Kp._{12}$ 118°, und Cyclodipentanpentanon $(C_5H_8):(C_5H_4O):(C_5H_8)$, F. 77°, $Kp._{12}$ 190° (B. **29**, 2962). 3-**Methylcyclopentanon** $CO<\begin{matrix}CH_2-CHCH_3\\ CH_2-CH_2\end{matrix}$, Kp. 142°, ist optisch activ $[\alpha]_D$ 135,9° (B. **35**, 2489), riecht wie Campherphoron (s. d.), das auch zu den Cyclopentanonen gehört, aber erst im Anschluss an den Champher abgehandelt wird. Das Oxim des Methylcyclopentanons wird durch $P_2O_5$ zum Nitril der Hexylensäure $C_5H_9CN$ aufgespalten; daneben entsteht β-Methylpyridin (C. 1899 II, 947); vgl. das ähnliche Verhalten anderer cyclischer Ketone. Ein 2-**Methylcyclopentanon**, welches ebenfalls bei 142—144° siedet, ist aus α-Methyladipinsäure erhalten worden (B. **29**, R. 1115). 2,5-**Dimethyl-cyclopentanon**, Kp. 146°, aus $\alpha\alpha_1$-Dimethyladipinsäure (B. **29**, 403). 2,3,3-**Trimethylcyclopentanon** aus α,β,β-Trimethyladipinsäure steht in Beziehung zur Camphersäure (B. **33**, 54).

**Methylcyclopentenon** $CH_3.C<\begin{matrix}CO-CH_2\\ CH-CH_2\end{matrix}$, Kp. 157°, findet sich im Holzöl. Oxim, F. 128° (B. **27**, 1538).

**Diphenylcyclopentenolon**, *Anhydroacetonbenzil* $\begin{matrix}C_6H_5C=\!=CH\\ C_6H_5C(OH).CH_2\end{matrix}>CO$, F. 149°, aus Benzil (s. d.) und Aceton. Durch Condensation des Benzil mit anderen Ketonen wie Methylaethylketon, Dibenzylketon sind noch mehrere solcher Ketonalkohole der Cyclopentenreihe dargestellt worden; aus Benzil und Laevulinsäure (Bd. I) entsteht in analoger Weise eine **Diphenylcyclopentenolonessigsäure**, *Anhydrobenzillaevulinsäure* (C. 1899 II, 1051; 1901 II, 1310; 1903 I, 569).

**Hexachlorcyclopentenone** $\begin{matrix}CCl_2.CCl_2\\ CCl=CCl\end{matrix}>CO$, F. 28°, $Kp._{90}$ 156° und

$\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl.CCl_2}{\ddot{C}Cl\ CCl_2}\!\!>\!CO$, F. 92⁰, Kp.₇₅ 148⁰, entstehen durch Oxydation mit $CrO_3$ aus den entsprechenden α-Oxysäuren, die aus Benzolderivaten wie o-Amidophenol und Brenzcatechin erhalten werden (S. 11), (B. **24**, 926; **25**, 2697); Einwirkung von $NH_3$ auf diese Ketone f. C. 1898 I, 607.

**1,2-Diketopentamethylen** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_CH_2}{\dot{C}O_CH_2}\!\!>\!CH_2$, F. 56⁰, entsteht durch Ketonspaltung des 1,2-Diketopentamethylen-3,5-dicarbonesters (S. 17). Das Diketon hat saure Eigenschaften: entsprechend der desmotropen Formel eines Cyclopentenolons $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}CH_2}{\dot{C}(OH){=}CH}\!\!>\!CH_2$ bildet es Salze und reagirt mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Phenylcyanat (B. **35**, 3201).

Chlor wirkt auf Diketopentamethylen leicht ein unter Bildung von **3-Chlor-1,2-diketopentamethylen**, F. 139⁰. Gechlorte 1,2-Diketopentamethylene entstehen auch analog den gechlorten Cyclopentenonen (s. o.) aus Benzolderivaten, wie Phenol und Chloranilsäure. Aus chloranilsaurem Kalium mit Chlor und Wasser entsteht **Trichlortriketo-pentamethylen** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CCl_2}{\dot{C}O.CHCl}\!\!>\!CO$, F. 125⁰ (B. **25**, 848). Vom Resorcin ausgehend wurde das **Tetrachlordiketo-R-penten** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_CO}{\ddot{C}Cl_CO}\!\!>\!CCl_2$, F. 75⁰, Kp.₂₇ 148⁰, gewonnen (vgl. S. 40) (B. **24**, 916; **25**, 2225). Die primären Spaltungsproducte der bei diesen Reactionen als Ausgangsmaterial dienenden Benzolderivate sind häufig gechlorte Ketonsäuren, z. B. in dem letztgenannten Falle aus Resorcin die Säure $CCl_3.CO.CCl{:}CClCCl_2COOH$, Perchloracetylcrotonsäure, deren Ringschluss zu Ketopentamethylenen dann durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure bewerkstelligt wird (B. **26**, 513). In ähnlicher Weise ist es gelungen, die durch Bromiren von Laevulinsäure erhältliche β,δ-Dibromlaevulinsäure $CH_2Br.CO.CHBr.CH_2.COOH$ durch Behandeln mit rauch. Schwefelsäure in zwei **Dibromdiketo-R-pentene** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr_CO}{\|\ \ CH_CO}\!\!>\!CHBr$, F. 99⁰, und $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_CO}{\|\ \ CH_CO}\!\!>\!CBr_2$, F. 137⁰, überzuführen (A. **294**, 183).

**Diphenyltriketopentamethylen**, *Oxalyldibenzylketon* $CO\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)_CO}{CH(C_6H_6)_\dot{C}O}$, F. 139⁰, aus Oxalester und Dibenzylketon nach Bildungsweise 4b (S. 5), lagert sich beim Erhitzen in *Isoxalyldibenzylketon*, das Lakton einer acyclischen Säure, um (B. **27**, 1353; A. **284**, 245).

**Pentaketopentamethylen** ist die Leukonsäure (S. 12), die durch Oxydation aus Krokonsäure entsteht.

**4. Aldehyde und extracyclische Ketone.** **Cyclopentenaldehyd** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2_CH}{\dot{C}H_2_CH_2}\!\!>\!C.CHO$, rasch veränderliche Flüssigkeit, entsteht leicht durch Condensation des Dialdehyds der Adipinsäure (Bd. I.) **1-Methyl-2-acetylpentamethylen** $C_5H_8(CH_3)(COCH_3)$, Kp. 170⁰, aus seiner Carbonsäure (s. u.). **Pentamethylacetylcyclopenten**, *Desoxymesityloxyd* $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2C_CH_2}{(CH_3)_2\dot{C}_C\text{===}}\!\!>\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CCH_3}{COCH_3}$, Kp. 210—230⁰, bildet sich bei der Reduction des Mesityloxyds (Bd. I; C. 1897 II, 579). Als Zwischenproduct dürfte hierbei ein 1,6-Diketon entstehen, welches unter $H_2O$-Abspaltung zum Ringschluss führt. Ueber ähnliche Ringschlüsse zu Cyclopentenderivaten vgl. C. 1899 I, 21.

Durch Addition von Cyclopentanon und Benzalacetophenon mittelst alkoholischer Natronlauge entsteht das Diketon: $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \dot{C}H_2-CO \end{matrix}\!>\!CH.CH\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2COC_6H_5 \end{matrix}$ (B. **35**, 1445).

5. **Carbonsäuren.** **Cyclopentancarbonsäure,** Kp. 214°, riecht unangenehm schweissartig; 2-**Methylcyclopentancarbonsäure,** Kp. 219°. 2,5-**Dimethylcyclopentancarbonsäure,** 3 stereoisomere Formen: F 75—77°, F. 26—30° und F. 49—50°:

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ \dot{C}H_2.CH_2 \end{matrix}\!>\!CHCOOH \quad \begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ \dot{C}H_2.CH_2 \end{matrix}\!>\!CHCOOH \quad \begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ \dot{C}H_2.CH(CH_3) \end{matrix}\!>\!CHCOOH.$$

Diese Säuren sind aus den cyclischen Malonestern:

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ \dot{C}H_2.CH_2 \end{matrix}\!>\!C(COOR)_2 \quad \begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ \dot{C}H_2.CH_2 \end{matrix}\!>\!C(COOR)_2 \quad \begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ \dot{C}H_2.CH(CH_3) \end{matrix}\!>\!C(COOR)_2$$

gewonnen worden, die aus den entsprechenden Alkylendibromiden nach Methode 5 (S. 5) erhalten werden (B. **26**, 2246; **27**, 1228; **34**, 2565). Die Cyclopentancarbonsäure ist auch aus der entsprechenden α-Oxysäure, die 2-Methylcyclopentancarbonsäure aus der entsprechenden α-Acetylcarbonsäure dargestellt worden.

3-**Methylcyclopentancarbonsäure,** $Kp._{15}$ 116°, $[\alpha]_D$ −5,89°, entsteht aus dem Jodid des 3-Methylcyclopentanols mit Magnesium und $CO_2$ (B. **35**, 2690). Isomer mit ihr ist die **Cyclopentanessigsäure** $C_5H_9.CH_2COOH$, $Kp_{25}$ 140°, welche aus dem Condensationsproducte von Jodcyclopentan mit Na-Malonester durch Abbau entsteht (B. **29**, 1997).

**Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure** ist in 2 Modificationen bekannt, von denen die cis-Form ein Anhydrid bildet, sie entsteht aus der nach Methode 6, S. 5, sowie aus Trimethylenbromid und $Na_2$-Dimalonester erhaltenen Cyclopentan-1,2-tetracarbonsäure beim Erhitzen (B. **18**, 3246; C. 1901 II, 1264). Die in ähnlicher Weise gewonnene 1,3-Cyclopentantetracarbonsäure gibt beim Erhitzen die cis-**Cyclopentan-1-3-dicarbonsäure,** F. 121° (*Anhydrid,* F. 161°), welche beim Erhitzen mit Salzsäure z. Th. in die trans-Säure, F. 88°, umgelagert wird (C. 1898 II, 770).

**Cyclopentan-1,2,4-tricarbonsäure** $C_5H_7(COOH)_3$ wird durch Spaltung des 1,2,4-**Cyclopentanhexacarbonsäureesters** erhalten, der aus dem Dinatriumsalz des Pentan-1,3,5-hexacarbonsäureesters mit Brom nach Methode 6 (S. 5) entsteht (C. 1900 I, 802).

**Cyclopentencarbonsäure** $C_5H_7$ COOH, F. 120°, aus dem entsprechenden Aldehyd (s. o.) mit $Ag_2O$ (C. 1898 II, 761).

**Cyclopenten-1,2-dicarbonsäure** $CH_2\!<\!\begin{matrix} CH_2-CCOOH \\ CH_2-\ddot{C}COOH \end{matrix}$, F. 178°, entsteht aus α,$α_1$-Dibrompimelinsäure mittelst Natriumalkoholat (vgl. auch S. 5), sowie aus der durch Bromiren von Cyclopentandicarbonsäure erhaltenen 1,2-Dibromcyclopentan-1,2-dicarbonsäure durch Behandlung mit Alkohol und Jodkalium. Die Säure addirt leicht 2Br; durch Schmelzen mit Kali wird sie zu Adipinsäure gespalten (B. **28**, 655).

**Biscyclopentadiëncarbonsäure** wurde oben beim Cyclopentadiën erwähnt. — Auf kernsynthetischem Wege, aus Laevulinsäureester mit Natriumalkoholat ist eine **Methylcyclopentadiëncarbonpropionsäure** $CH_2\!<\!\begin{matrix} C(CH_3)=CH \\ C(COOH):\dot{C}CH_2CH_2COOH \end{matrix}$ (?) gewonnen worden, welche bei 218° unter $CO_2$-Entwicklung schmilzt und dabei zunächst **Methylcyclopentadiënpropionsäure** $C_4H_4(CH_3)(CH_2CH_2COOH)$,

F. 65°, und weiterhin **Methylaethylcyclopentadiën** $C_4H_4(CH_3)(CH_2CH_3)$, Kp. 135°, bildet; diese Substanzen gleichen in ihrem Verhalten dem Cyclopentadiën (S. 13) (B. **36**, 944).

Camphersäure, wahrscheinlich 1-Methyl-2-dimethylcyclopentandicarbonsäure, wird bei dem Campher (s. d.) abgehandelt.

## 6. Alkoholcarbonsäuren.

**α-Oxycyclopentancarbonsäure** $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO_2H \\ OH \end{matrix}$, F. 103°, aus Cyclopentanon, CNH und Salzsäure (A. **275**, 333), liefert durch Reduction die Pentamethylencarbonsäure. **Hexachlor-α-oxycyclopentencarbonsäure** $\begin{matrix} CCl_2-CCl_2 \\ CCl=CCl \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO_2H \\ OH \end{matrix}$ entsteht aus dem gechlorten Cyclohexen-1,2-diketon mit Natriumcarbonat oder Natriumacetat. Durch Erhitzen wandelt sie sich in eine isomere Säure um (B. **23**, 824) Beide Säuren liefern mit Wasser gekocht *Perchlorindon* (s. d.) (A. **272**, 243). **Trichlorcyclopentendioxycarbonsäure** $\begin{matrix} C(OH)-CCl_2 \\ CCl-CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO_2H \\ OH \end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Chlor auf eine alkalische Phenollösung (B. **22**, 2827).

**1,1-Cyclopentanolessigester** $\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ CH_2COOC_2H_5 \end{matrix}$, $Kp._{11}$ 105 bis 107°, durch Condensation von Cyclopentanon und Bromessigester mittelst Zink erhalten, spaltet beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat $H_2O$ ab, um in **Cyclopentylidenessigester** $(C_5H_8):CHCOOC_2H_5$, $Kp._{11}$ 82—84°, überzugehen. Ebenso entsteht **3-Methyl-1,1-cyclopentanolessigester** $CH_3.C_5H_7(OH)(CH_2COOC_2H_5)$, $Kp._{11}$ 90—92°, der durch $H_2O$-Abspaltung den Ester der **Methylcyclopentylidenessigsäure** $(CH_3.C_5H_7):CHCOOH$ gibt; letztere Säure spaltet beim Erhitzen ihres Ammonsalzes $CO_2$ ab und geht in Methylmethylencyclopentan über (vgl. oben S. 12 u. C 1902 I, 1222).

## 7. Ketoncarbonsäuren.

**2-Ketopentamethylen-carbonsäureester** $\begin{matrix} CH_2.CH - CO_2C_2H_5 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} > CO$, aus Adipinsäureester nach Methode 4a, S. 5; der Ester kann als carbocyclischer Abkömmling des Acetessigesters aufgefasst werden, zeigt daher die typischen Reactionen desselben (Bd. I): mit Natriumalkoholat und Jodmethyl liefert er **1-Methyl-2-ketopentamethylencarbonsäureester**, $Kp._{22}$ 108°, durch Ketonspaltung: Ketopentamethylen, durch Säurespaltung wird Adipinsäure regenerirt, mit Amylnitrit und Natriumaethylat entsteht α-Oximidoadipinsäureester. **4-Methyl-2-ketopentamethylencarbonsäureester** aus β-Methyladipinsäureester (A. **317**, 27 ff.).

**Ketopentamethylen-3-4-dicarbonsäure** $CO < \begin{matrix} CH_2.CHCO_2H \\ CH_2.CHCO_2H \end{matrix}$, Kp. 189°, wird durch Condensation von Aconitsäureester und Na-Malonester mit darauffolgendem Abbau erhalten (B. **26**, 373). Eine **Phenylketopentamethylendicarbonsäure** wurde durch cyclische Condensation des 2-Phenyl-1,3,4-butantricarbonsäureesters dargestellt (A. **315**, 219).

Ein aus Dimethylbutantricarbonester durch Condensation mittelst Natrium und Jodmethyl erhaltener **Trimethylketopentamethylendicarbonester** enthält vielleicht eine ähnliche Atomgruppirung wie die *Camphersäure* (C. 1900 II, 332).

Mehrere 1,2-Diketopentamethylencarbonsäuren sind nach Methode 4b (S. 5) durch Condensation von Oxalester mit Estern der Glutarsäurereihe und ähnlicher Säuren dargestellt worden z. B.:

**1,2-Diketopentamethylen-3,5-dicarbonester** $\begin{matrix} CO.CH(CO_2R) \\ \dot{C}O.CH(CO_2R) \end{matrix}>CH_2$ (B. **35**, 3206) und die entsprechenden in 4-Stellung methylirten und phenylirten Ester. Interessant ist der Ester der **4,4-Dimethyl-1,2-diketopentamethylen-3,5-dicarbonsäure** $\begin{matrix} CO.CH(CO_2H) \\ \dot{C}O.CH(CO_2H) \end{matrix}>C(CH_3)_2$, welche stufenweise unter Ersatz der Ketosauerstoffatome durch H-Atome in *Apocamphersäure* oder Dimethylpentamethylendicarbonsäure übergeführt worden ist (B. **34**, 2472). — Durch ähnliche Synthesen entsteht ferner aus Oxal- und Tricarballylsäureester: **1,2-Diketopentamethylen-3,4,5-tricarbonsäureester**, aus Oxal- und Acetondicarbonsäureester: **1,2,4-Triketopentamethylen-3,5-dicarbonsäureester** (C. 1897 II, 892; B. **29**, R. 1117).

**2-Methyl-1-acetylpentamethylencarbonsäureester** $\begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ \dot{C}H_2.CH_2 \end{matrix}>C<\begin{matrix} COCH_3 \\ COOR \end{matrix}$, nach Methode 5 (S. 5) erhalten, ist ein extracyclischer Ketoncarbonsäureester (B. **21**, 742).

Als besondere Gruppe seien einige Substanzen erwähnt, bei denen ein fünfgliedriger Ring noch einen dreigliedrigen in sich schliesst, sog. Bicyclopentane: Durch Condensation von $\alpha\alpha_1$-Dibrom-$\beta$-dimethylglutarsäureester mit Na-Malonester entsteht unter Zwischenbildung eines Dimethyltrimethylendicarbonmalonesters **Dimethylketobicyclopentantricarbonester**:

$$(CH_3)_2C<\begin{matrix} COOR \\ \dot{C}HBr \\ CHBr \\ \dot{C}OOR \end{matrix} \rightarrow (CH_3)_2C<\begin{matrix} COOR \\ \dot{C}—CH(COOR)_2 \\ \dot{C}H \\ \dot{C}OOR \end{matrix} \rightarrow (CH_3)_2C<\begin{matrix} COOR \\ \dot{C}——CH.COOR \\ \dot{C}——\dot{C}O \\ \dot{C}OOR \end{matrix};$$

der Tricarbonsäureester wird durch graduelle Abspaltung von 2 COOR-Gruppen in **Dimethylketobicyclopentan-di- und -monocarbonsäure** $(CH_3)_2C<\begin{matrix} C(COOH).CH(COOH) \\ \dot{C}H———\dot{C}O \end{matrix}$ u. $(CH_3)_2C<\begin{matrix} C(COOH).CH_2 \\ \dot{C}H———\dot{C}O \end{matrix}$ umgewandelt. In letzterer Säure wird durch Reduction der Trimethylenring gesprengt unter Bildung von **2-Dimethyl-4-ketopentamethylencarbonsäure** (B. **35**, 2126).

## D. Heptacarbocyclische Verbindungen.

Die hierher gehörigen Substanzen haben durch ihre Beziehungen zu Alkaloïden und Terpenen, sowie zu der sog. Isophenylessigsäure in letzter Zeit erhöhte Bedeutung erhalten. Bemerkenswerth ist der vielfach leicht erfolgende Uebergang von heptacarbocyclischen Verbindungen in Benzolderivate. Synthetisch sind die meisten Suberanderivate vom Suberon aus erhalten worden (vgl. A. **275**, 356).

**Suberan,** *Heptamethylen, Cycloheptan* $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ \dot{C}H_2.CH_2.CH_2 \end{matrix}>CH_2$, Kp. 117°, $D_{15}$ 0,816, entsteht durch Reduction von Suberylbromid oder -jodid. Durch Brom und Aluminiumbromid wird das Suberan in Pentabromtoluol (s. d.), durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Methylcyclohexan oder Hexahydrotoluol übergeführt (B. **27**, R. 47).

**Aethylsuberan** $C_7H_{13}.C_2H_5$, Kp. 163°, aus Zinkaethyl und Suberylbromid; aus 2 Mol. Suberylbromid und Natrium entsteht **Disuberyl** $C_7H_{13}.C_7H_{13}$, Kp. 291° (A. **327**, 70).

**Suberen**, *Cyclohepten* $\begin{matrix} CH.CH_2.CH_2 \\ \ddot{C}H.CH_2.CH_2 \end{matrix}>CH_2$, Kp. 114°, wird aus Suberyljodid mit alkohol. Kali, sowie aus Suberylamin durch Ueberführung in Suberyltrimethylammoniumhydroxyd und Destillation des letzteren gewonnen (A. **317**, 218); vereinigt sich mit Brom zu einem Dibromid.

**Cycloheptadiën**, *Heptamethylenterpen*, *Hydrotropiliden* $\begin{matrix} CH:CH.CH_2 \\ \dot{C}H:CH.CH_2 \end{matrix}>CH_2$, Kp. 121°, wird durch Destillation der quaternären Ammoniumbasen gewonnen, die bei der erschöpfenden Methylirung der verschiedenen, theils auf synthetischem Wege, theils durch Abbau des Tropins erhaltenen Aminocycloheptene (s. u.) entstehen. Es verbindet sich mit Brom zu einem 1,4-Dibromid, welches beim Erhitzen mit Chinolin unter Abspaltung von 2HBr

**Cycloheptatriën**, *Tropiliden* $\begin{matrix} CH.CH:CH \\ \ddot{C}H.CH:CH \end{matrix}>CH_2$, Kp. 116°, ergibt (A. **317**, 204); das Dibromid des letzteren geht beim Erhitzen mit HBr-Säure auf 100° in Benzylbromid über (B. **31**, 1544).

**Suberylalkohol**, *Cycloheptanol* $C_7H_{13}.OH$, Kp. 184°, bildet sich neben Suberylpinakon bei der Reduction von Suberon mit Na und Alkohol; durch energische Reduction mit HJ-Säure wird der Suberylalkohol in Hexahydrotoluol umgewandelt (B. **30**, 1216). Chlorid, Kp. 174°; Bromid, $Kp._{40}$ 101°; Jodid, $D_{15}$ 1,572; **Suberylamin** $C_7H_{13}.NH_2$, Kp. 169°, wird durch Reduction von Suberonoxim, sowie aus Suberancarbonsäureamid mit KOBr erhalten (B. **26**, R. 813; A. **317**, 219).

**Cycloheptenolaethylaether** $C_7H_{11}.OC_2H_5$, Kp. 174°, entsteht aus Suberendibromid (s. o.) mit alkohol. Kali.

**$\Delta^2$-Aminocyclohepten** $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ \dot{C}H_2.CH:CH \end{matrix}>CH.NH_2$, Kp. 166°, aus $\Delta^2$-Cycloheptencarbonsäureamid mit KOBr, gibt beim Methyliren **$\Delta^2$-Dimethylaminocyclohepten** $C_7H_{11}.N(CH_3)_2$, Kp. 188°, das auch aus Suberendibromid (s. o.) mit Dimethylamin entsteht und stellungsisomer ist mit den beiden als $\Delta^3$- und $\Delta^4$-Dimethylaminocyclohepten aufzufassenden Methyltropanen, welche aus den Abbauproducten des Alkaloïds Tropin entstehen (A. **317**, 204 ff.).

**Suberon** [*Cycloheptanon*] $\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ \dot{C}H_2-CH_2-CH_2 \end{matrix}>CO$, Kp. 180°, riecht pfeffermünzartig. Es entsteht durch Destillation von suberinsaurem Calcium. Bei der Oxydation geht es in Pimelinsäure über. Es condensirt sich ähnlich wie Adipinketon (S. 14) mit Benzaldehyd: Dibenzalvbdg., F. 108° (B. **29**, 1600). Suberonoxim $C_7H_{12}(NOH)$, F. 23°, Kp. 230°, wird durch conc. Schwefelsäure in ζ-Heptolactam (s. Bd. I) umgelagert. Semicarbazon F. 164°.

**Suberancarbonsäure** *Cycloheptancarbonsäure* $C_7H_{13}CO_2H$, $Kp._{15}$ 139°, Amid, F. 195°, ist synthetisch aus der **Suberan-1,1-dicarbonsäure** gewonnen worden, deren Ester in geringer Ausbeute aus Hexamethylenbromid und Natriummalonsäureester entsteht (B. **27**, R. 735). Ferner wird die Suberancarbonsäure aus Suberylbromid mit Magnesium und $CO_2$ in Aether, sowie durch Reduction aus den verschiedenen Cyclo-hepten-, -heptadiën- und -heptatriëncarbonsäuren erhalten. Mit Brom und Phosphor liefert sie **α-Bromsuberancarbonsäure**, F. 93°, welche durch HBr-Abspaltung in

**$\Delta^1$-Cycloheptencarbonsäure,** *Suberencarbonsäure* $C_7H_{11}COOH$, F. 52°, Amid: F. 126°, übergeht. Diese Säure wird auch durch Erwärmen mit Alkalilauge aus der isomeren **$\Delta^2$-Cycloheptencarbonsäure,** F. 19°, Amid: F. 158°, gewonnen. Beide Säuren sind ferner nebst einigen weiteren Isomeren durch Reduction von Cycloheptatriëncarbonsäuren, bez. deren Dihydrobromiden erhalten worden (A. **317**, 234).

**Cycloheptadiëncarbonsäure** $C_7H_9.COOH$, F. 78°, ist die Hydrotropilidencarbonsäure, ein Abbauproduct des Hydroecgonidins (s. d.).

**Cycloheptatriëncarbonsäuren,** *Tropilidencarbonsäuren, Isophenylessigsäuren* $C_7H_7.COOH$, $\alpha$-F. 71° (Amid 129°), $\beta$-F. 56° (Amid 98°), $\gamma$-flüssig (Amid 90°), $\delta$-F. 32° (Amid 125°). Die Isomerie dieser Säuren ist durch die verschiedenen Stellungen der 3 Doppelbindungen bedingt. Sie bilden mit HBr Mono- und Di-, schliesslich auch Trihydrobromide, werden aber bei energischer Behandlung mit HBr in das Dihydrobromid der p-*Toluylsäure* umgelagert. Sie sind erhalten worden 1. durch Abbau des Alkaloïds *Ecgonin*, welches demnach ebenso wie das verwandte *Tropin* (s. o.) einen Kohlenstoffsiebenring enthält (B. **31**, 2498), 2. durch Umlagerung aus der Pseudophenylessigsäure oder *Norcaradiëncarbonsäure* (C. 1900 I, 811). Letztere, aus Benzol und Diazoessigester (Bd. I) unter Stickstoffabspaltung entstehend, hat wahrscheinlich die Formel

$$\begin{matrix} CH{=}CH{-}CH \\ \vert \qquad\quad \vert \\ CH{=}CH{-}CH \end{matrix}\!\!>CHCOOH,$$

stellt die Combination eines Benzolrings mit einem Trimethylenring, also einen condensirten Kern dar, und ist daher erst später abzuhandeln. Aehnliche Combinationen enthalten wahrscheinlich auch die Terpenketone *Caron* (s. o. S. 9) und *Eucarvon* (s. d.), von denen das letztere durch Reduction in Dihydroeucarvon übergeht, das wahrscheinlich als Methyl-gem-dimethylcycloheptenon

$$CH_3CH\!<\!\begin{matrix} CO{-}CH_2{-}C(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad\quad \vert \\ CH_2{-}CH{=}CH \end{matrix}$$

zu betrachten ist (B. **31**, 2068).

**1-Oxysuberancarbonsäure,** *Suberylglycolsäure* $C_7H_{12}(OH)CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 79°. Sie entsteht aus Suberon mit Blausäure und Salzsäure, ferner aus der $\alpha$-Bromsuberancarbonsäure mit Barytwasser (B. **31**, 2505). Mit $PbO_2$ lässt sie sich glatt wieder zu Suberon oxydiren (B. **31**, 2507). Mit conc. Salzsäure oder $PCl_5$ geht sie in Chlorsuberansäure, F. 43°, über (A. **211**, 117; B. **31**, 2004).

**1-Oxysuberanessigsäure,** *Cycloheptanolessigsäure* $C_6H_{12}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ CH_2COOH \end{matrix}$; die Ester dieser Säure (Methyl-$Kp._{12}$ 141—145°, Aethyl-$Kp._{11}$ 134°) entstehen aus Suberon und Bromessigestern mit Zink oder Magnesium. Die Ester spalten beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat $H_2O$ ab und gehen in Ester der **Suberylenessigsäure** $C_6H_{12}\!>\!C{=}CHCOOH$, $Kp._{17}$ 159°, über, die sich bei der Destillation unter gewöhnl. Druck in $CO_2$ und **Suberylenmethylen** $C_6H_{12}\!>\!C{=}CH_2$, Kp. 139°, zersetzt (A. **314**, 156; B. **35**, 2143).

## E. Octocarbocyclische Verbindungen.

Wie aus der Suberinsäure das Suberon, so entsteht bei der Destillation des azelaïnsauren Kalksalzes (S. 6):

**Azelaon,** *Cyclooctanon* $\begin{matrix} CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CO \\ \vert \qquad\qquad\qquad \vert \\ CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \end{matrix}$, das in nur geringer Ausbeute als ein von 80—91° (23 mm) kochendes Oel erhalten wurde. Semicarbazon, F. 85°. Bei der Oxydation mit $MnO_4K$ liefert das Keton Kork-

säure, durch Reduction mit Natrium und Alkohol wird es in den entsprechenden Alkohol **Azelaol** $C_8H_{15}.OH$, Kp. 188°, übergeführt (B. **31**, 1957; C. 1899 II, 182).

Als **Cyclooctadiën, Dimethyl-** und **Diphenylcyclooctadiën** fasst Döbner die Kohlenwasserstoffe auf, welche aus den Diolefincarbonsäuren: Vinylacrylsäure, Sorbinsäure, Cinnamenylacrylsäure beim Erhitzen mit $Ba(OH)_2$ unter Polymerisation und $CO_2$-Abspaltung erhalten werden (B. **35**, 2129). Die Formeln sind indessen noch nicht genügend begründet.

Zu bemerken ist ferner, dass ein dem Tropin bez. dem Tropinon nahe verwandtes Alkaloïd der Granatwurzel, das *Pseudopelletierin* (s. d.), in derselben Beziehung zum Azelaon zu stehen scheint, wie das Tropinon zum Suberon; danach würde sich der Kohlenstoffachtring auch in Naturproducten finden.

## II. Hexacarbocyclische Verbindungen.

Die Chemie der hexacarbocyclischen Verbindungen ist unvergleichlich viel grossartiger und reicher entwickelt, als die Chemie der in dem vorhergehenden Abschnitt behandelten Ringsysteme. Wir theilen die hexacarbocyclischen Verbindungen in drei Klassen:

A. **Die einkernigen aromatischen Substanzen oder Benzolderivate.**

B. **Die einkernigen hydroaromatischen Substanzen.** Dieses Kapitel enthält die Terpengruppe und Camphergruppe.

C. **Die mehrkernigen aromatischen Substanzen.** Die Grundkohlenwasserstoffe dieser Gruppe enthalten a) mehrere Benzolreste untereinander unmittelbar oder durch aliphatische Kohlenwasserstoffreste verbunden, oder aber b) es sind 2 (oder mehr) Kerne so miteinander verbunden, dass ihnen je 2 C-Atome gemeinsam sind *(Zwillingskerne, condensirte Kerne)*:

a)

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ | $(C_6H_5)_2 > CH_2$ | $(C_6H_5)_2 > CHC_6H_5$ | $(C_6H_5)_2 > C < (C_6H_5)_2$ |
| Diphenyl | Diphenylmethan | Triphenylmethan | Tetraphenylmethan |
| $C_6H_5CH_2 - CH_2C_6H_5$ | $C_6H_5CH = CHC_6H_5$ | $C_6H_5C \equiv CC_6H_5$ | |
| Dibenzyl | Stilben | Tolan u. a. m. | |

b)

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_4 < {CH \atop CH_2} > CH$ | $C_6H_4 - C_6H_4 > CH_2$ | $C_{10}H_8$ | $C_{14}H_{10}$ |
| Inden | Fluoren | Naphtalin | Anthracen u. a. m. |

Auf jeden dieser Kohlenwasserstoffe lassen sich zahlreiche Abkömmlinge aller Art zurückführen, ein Gebiet von unermesslicher Ausdehnung. An manche dieser Körper, vor Allem an das Naphtalin und seine Derivate, schliessen sich ebenfalls Hydroverbindungen, die jedoch nicht als vierte Klasse für sich, son-

dern stets im Anschluss an die nicht hydrirten Abkömmlinge des betreffenden Kohlenwasserstoffs abgehandelt werden.

## A. Einkernige aromatische Substanzen oder Benzolderivate.

Als aromatische Verbindungen bezeichnete man Substanzen, welche meist aus aromatischen Oelen und Harzen gewonnen wurden und die sich im Allgemeinen von den Fettkörpern oder Methanderivaten durch verschiedene Eigenthümlichkeiten, namentlich einen grösseren Kohlenstoffgehalt unterschieden. Die theoretischen Vorstellungen über die Constitution dieser Verbindungen beruhen im Wesentlichen auf der von Kekulé im Jahre 1865 entwickelten Benzoltheorie, welche sich in folgende Sätze zusammenfassen lässt (vgl. Kekulé, Lehrbuch der org. Chemie 2, 493; A. 187, 129):

1. »Alle aromatischen Verbindungen leiten sich von einem aus 6 Atomen Kohlenstoff bestehenden Kerne ab, dessen einfachste Verbindung das Benzol $C_6H_6$ darstellt. Sie entstehen durch Ersetzung der Wasserstoffatome desselben durch andere Atome oder Atomgruppen (die sog. Seitengruppen), weisen alle, im Unterschiede zu den Methanderivaten, den specif. Benzolcharacter auf und sind als *Derivate* des *Benzols* zu bezeichnen.«

2. »Das Benzol besitzt eine *symmetrische* Constitution. Jedes Kohlenstoffatom ist mit einem H-Atom zu einer Carbingruppe CH verbunden. Unterschiede zwischen den einzelnen C oder H-Atomen lassen sich (ähnlich wie bei den Polymethylenderivaten) nicht nachweisen, und sind daher Isomerien unter Derivaten nur bei zwei oder mehreren Seitengruppen möglich« (s. S. 25).

3. »Die Structur des Benzolkerns ist (bei Annahme der gleichen ein- und zweiwerthigen Bindungsweise wie in den Methanderivaten) eine derartige, dass die 6 Atome oder CH-Gruppen sich abwechselnd ein- und zweiwerthig miteinander binden, so dass eine geschlossene ringförmige Kette von 6 Kohlenstoffatomen entsteht, entsprechend dem Schema:

```
                                 \   /
                                  C=C
 |  |  |  |  |  |                /   \
 C=C—C=C—C=C      oder      —C       C—,
 |              |                \\   //
 |______________|                 C—C
                                 /   \
```

das auch durch ein gleichseitiges Sechseck ausgedrückt werden kann. Die vierte Affinität der C-Atome ist im Benzol $C_6H_6$ an

ein H-Atom, in den Benzolderivaten an andere Atomgruppen gebunden.«

**Uebersicht über die Abkömmlinge des Benzols.**

Die Abkömmlinge des Benzols kann man durch Ersatz der Wasserstoffatome des Benzols ebenso von dem Benzol ableiten wie die Fettsubstanzen von dem Methan. Die Benzolabkömmlinge mit kohlenstoffhaltigen Seitenketten kann man aus dem Benzol aufbauen und durch Abspaltung oder Abbau der sog. Seitenketten wieder in Benzol zurückverwandeln. Die Beständigkeit des Benzolkerns zeichnet die Benzolderivate vor den Methanderivaten aus; so hält die Oxydationswirkung am Benzolkern im Allgemeinen an, und ebenso die Reduction, welche schliesslich meist zu Cyclohexanabkömmlingen oder Hexahydrobenzolderivaten führt, ohne dass der Benzolring gespalten wird. Die Reduction verknüpft daher die Benzolderivate mit den Cyclohexanderivaten (S. 2).

Die bei gewöhnlicher Temperatur festen Benzolderivate sind häufig ausgezeichnet durch ihre Krystallisationsfähigkeit, was die experimentelle Arbeit wesentlich erleichtert.

Der Wasserstoff des Benzols kann leicht durch die *Halogene* und die Gruppen *Nitro* $NO_2$ und *Sulfo* $SO_3H$ ersetzt werden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chlorbenzol . . | $C_6H_5Cl$ | $C_6H_4Cl_2$ | $C_6H_3Cl_3$ ..... $C_6Cl_6$ |
| Nitrobenzol . . | $C_6H_5NO_2$ | $C_6H_4(NO_2)_2$ | $C_6H_3(NO_2)_3$ |
| Benzolsulfosäure | $C_6H_5SO_3H$ | $C_6H_4(SO_3H)_2$ | $C_6H_3(SO_3H)_3$ |

Je nachdem ein, zwei, drei oder mehr Wasserstoffatome des Benzols substituirt sind, unterscheidet man Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaderivate des Benzols.

Besonders characteristisch für die Benzolderivate ist die Bildung von Nitrokörpern bei der directen Einwirkung von Salpetersäure, während die Fettkörper hierbei gewöhnlich oxydirt und zersetzt werden.

Durch Reduction der Nitrokörper entstehen die Amidoverbindungen:

Amidobenzol (Anilin) $C_6H_5.NH_2$ $C_6H_4(NH_2)_2$ $C_6H_3(NH_2)_3$.

Als Zwischenproducte der Reduction erscheinen die sog. Azoverbindungen, während bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidoverbindungen die Diazoverbindungen gebildet werden; beide Körperklassen sind in der Fettreihe nur ausnahmsweise bekannt (Bd. I).

Ersetzt man im Benzol Wasserstoff durch Hydroxyle, so entstehen die den Alkoholen vergleichbaren Phenole:

| | | |
|---|---|---|
| $C_6H_5OH$ | $C_6H_4(OH)_2$ | $C_6H_3(OH)_3$ |
| Phenol (Carbolsäure) | Dioxybenzol | Trioxybenzol. |

Aehnlich den tertiären Alkoholen enthalten die Phenole die Gruppe C.OH an drei Affinitäten gebunden und können daher durch Oxydation keine entsprechenden Aldehyde, Ketone oder Säuren bilden.

Der Benzolrest schwächt die basischen Eigenschaften der Amidgruppe und verleiht dem Phenolhydroxyl saure Eigenschaften, er besitzt einen *negativeren* Character als die Reste aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Durch Eintritt von einwerthigen Paraffin-, Olefin- und Acetylenresten leiten sich die sog. homologen Benzolkohlenwasserstoffe ab, gesättigte und ungesättigte:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_6H_6$ | $C_6H_5CH_3$ | $C_6H_4(CH_3)_2$ | $C_6H_5CH_2.CH_3$ | $C_6H_5C_3H_7$ u. a. m. |
| Benzol | Methylbenzol (Toluol) | Dimethylbenzol (Xylol) | Aethylbenzol | Propylbenzol |

| | |
|---|---|
| $C_6H_5CH{=}CH_2$ | $C_6H_5C{\equiv}CH$ u. a. m. |
| Vinylbenzol (Styrol) | Acetenylbenzol. |

In diesen Kohlenwasserstoffen bewahrt der Benzolrest die specifischen Eigenschaften des Benzols; sein Wasserstoff kann leicht durch Halogene und die Gruppen $NO_2$ und $SO_3H$ ersetzt werden. Dagegen verhalten sich die Seitenketten ganz analog den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe; ihr Wasserstoff kann durch Halogene, nicht aber (bei Einwirkung von conc. Salpetersäure oder Schwefelsäure) durch die Gruppen $NO_2$ und $SO_3H$ substituirt werden. Je nachdem die Halogene (oder andere Gruppen) in den Benzolrest oder in die Seitenketten eintreten, entstehen verschiedene Isomere, wie:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chlortoluol | $C_6H_4Cl.CH_3$ | Benzylchlorid | $C_6H_5.CH_2Cl$ |
| Dichlortoluol | $C_6H_3Cl_2.CH_3$ | Chlorbenzylchlorid | $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ |
| | | Benzalchlorid | $C_6H_5CHCl_2$. |

Die im Benzolrest enthaltenen Halogenatome sind sehr fest gebunden und einer doppelten Umsetzung meist nicht fähig, während die Halogenatome in den Seitenketten ganz in derselben Weise reagiren wie in den Methanderivaten.

Ersetzt man in den Seitenketten Wasserstoff durch Hydroxyle, so entstehen die wahren Alkohole der Benzolreihe:

| | | |
|---|---|---|
| $C_6H_5.CH_2.OH$ | $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$ | $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2.OH\end{cases}$ |
| Benzylalkohol | Phenylaethylalkohol | Tolylalkohol. |

von denen die primären durch Oxydation Aldehyde und Säuren bilden;

| | | |
|---|---|---|
| $C_6H_5.CHO$ | $C_6H_5.CH_2.CHO$ | $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CHO\end{cases}$ |
| Benzaldehyd | Phenylaethylaldehyd | Tolylaldehyd, |

Die Säuren, in denen COOH mit dem Benzolkern verbunden ist, können auch durch directe Einführung von Carboxylgruppen in

das Benzol oder durch Oxydation der Homologen des Benzols gebildet werden:

| | | |
|---|---|---|
| $C_6H_5.CO_2H$ | $C_6H_4(CO_2H)_2$ | $C_6H_3(CO_2H)_3$ |
| Benzolcarbonsäure | Benzoldicarbonsäure | Benzoltricarbonsäure |
| $C_6H_4\langle^{CH_3}_{CO_2H}$ | $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ | $C_6H_3\langle^{(CH_3)_2}_{CO_2H}$ |
| Toluylsäure | Phenylessigsäure | Mesitylensäure. |

In diesen Säuren, wie auch in den Alkoholen und Aldehyden, ist der Wasserstoff des Benzolrestes ebenfalls durch Halogene und die Gruppen $NO_2$, $SO_3H$, OH u. a. m. ersetzbar.

Bei dieser Auseinandersetzung hat das Benzol die Grundlage gebildet. Die verschiedenen Benzolabkömmlinge mit aliphatischen Seitenketten wurden sämmtlich als Benzolsubstitutionsproducte aufgefasst. Es liegt auf der Hand, dass man diese Betrachtungsweise auch umkehren kann. Alsdann erscheinen die Benzolderivate mit einer Seitenkette z. B. als Phenylsubstitutionsproducte der aliphatischen Substanzen, wie dies die folgenden Benennungen zum Ausdruck bringen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_5CH_3$ | Phenylmetham | $C_6H_5CH_2CH_2OH$ | Phenylaethylalkohol |
| $C_6H_5CCl_3$ | Phenylchloroform | $C_6H_5CH_2CHO$ | Phenylaethylaldehyd |
| $C_6H_5CH_2OH$ | Phenylmethylalkohol | $C_6H_5CH_2COOH$ | Phenylessigsäure |
| $C_6H_5COOH$ | Phenylameisensäure | $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ | Phenylpropionsäure. |

## Isomerie der Benzolderivate.[1])

**Nachweis der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols.** Wird im Benzol irgend ein Wasserstoffatom durch ein anderes Atom oder éine Atomgruppe ersetzt, so ist jede so entstehende Verbindung nur in je einer Modification erhalten worden; es gibt nur *ein* Chlorbenzol, *ein* Nitrobenzol, *ein* Amidobenzol, *ein* Toluol, *eine* Benzoësäure u. s. w. Die Verbindungen:

$C_6H_5Cl$ $C_6H_5.NO_2$ $C_6H_5.NH_2$ $C_6H_5.CH_3$ $C_6H_5.CO_2H$ u. s. w.

sind nur je in einer Modification bekannt. Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind *gleichwerthig*, wie die vier Wasserstoffatome des Methans (Bd. I). Das Benzol besitzt eine *symmetrische Structur*.

Dieser für die Theorie der Benzolderivate wichtige Satz von der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols wurde 1874 von Ladenburg streng bewiesen (B. **7**, 1684; **8**, 1666). 1. Wandelt man Phenol in Brombenzol und dieses mit Magnesium und Kohlensäure in Benzoësäure um, so vertritt die Carboxylgruppe der Benzoësäure dasselbe Wasserstoffatom des Benzols, welches das Hydroxyl im Phenol ersetzt. Man kennt ferner drei Monoxybenzoësäuren, von denen die Metaoxybenzoësäure aus Benzoësäure entsteht, die Ortho- und Paraoxybenzoësäure in Benzoësäure umgewandelt werden können (A. **182**, 151, 309). Die drei Oxybenzoësäuren — die Bedeutung der

[1]) Theorie der aromatischen Verbindungen von A. Ladenburg. 1876.

[illegible] (Ortho-, Meta- und Para- wird weiter unten bei den Derivaten des Benzols (s. [illegible]) auseinandergesetzt — liefern dasselbe Phenol, welches demnach beim Ersatz von vier verschiedenen Wasserstoffatomen des Benzols durch die Hydroxylgruppe entsteht. Folglich sind vier Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig:

| | a | b | c | d | e | f | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6$ | $(OH)$ | H | H | H | H | H | → Phenol |
| $C_6$ | Br | H | H | H | H | H | ↑ Brombenzol |
| $C_6$ | $(CO_2H)$ | H | H | H | H | H | ↑ Benzoësäure ⇇ |
| $C_6$ | $(CO_2H)$ | OH | H | H | H | H | — Orthooxybenzoësäure — |
| $C_6$ | $(CO_2H)$ | H | OH | H | H | H | —↑ Metaoxybenzoësäure |
| $C_6$ | $(CO_2H)$ | H | H | OH | H | H | — Paraoxybenzoësäure — |

**2.** Zu einem Wasserstoffatom des Benzols sind zwei Wasserstoffatompaare symmetrisch gelegen, d. h. so, dass der Ersatz jedes der beiden Wasserstoffatome eines Paares durch dasselbe Atom oder dieselbe Atomgruppe zu demselben Körper führt. Für das eine Paar b und f folgt dieser Satz aus der Bildung derselben Orthoamidobenzoësäure aus zwei verschiedenen Nitrobrombenzoësäuren, welche durch Nitrirung der Metabrombenzoësäure erhalten werden (Hübner und Petermann, A. **149**, 129; **222**, 111; Ladenburg, B. **2**, 140):

| | a | b | c | d | e | f | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6$ | $CO_2H$ | H | Br | H | H | H | — Metabrombenzoësäure |
| $C_6$ | $CO_2H$ | $NO_2$ | Br | H | H | H | → v-Metabromorthonitrobenzoësäure [1]) |
| $C_6$ | $CO_2H$ | H | Br | H | H | $NO_2$ | → as-Metabromorthonitrobenzoësäure [1]) |
| $C_6$ | $CO_2H$ | $NH_2$ | H | H | H | H | ↓ Orthoamidobenzoësäure |
| $C_6$ | $CO_2H$ | H | H | H | H | $NH_2$ | Orthoamidobenzoësäure ← |

Daraus folgt ab = af.

Für das zweite Paar wird der Nachweis durch Darstellung desselben Metabromtoluols aus zwei Bromverbindungen erbracht (Wroblewsky, A. **192**, 218; A. **234**, 154), in denen das Brom zwei verschiedene Wasserstoffatome ersetzt, die also zu dem von der Methylgruppe des Toluols ersetzten Wasserstoffatom symmetrisch liegen: ac = ae:

| | a | b | c | d | e | f |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6$ | $CH_3$ | H | H | $NH(COCH_3)$ | H | H ↓ |
| $C_6$ | $CH_3$ | H | Br | $NH(COCH_3)$ | H | H ↓ → |
| $C_6$ | $CH_3$ | H | Br | $NH_2$ | H | H ↓ |
| $C_6$ | $CH_3$ | H | Br | H | H | H ↓ |
| $C_6$ | $CO_2H$ | H | Br | H | H | H ← |

| | a | b | c | d | e | f |
|---|---|---|---|---|---|---|
| → $C_6$ | $CH_3$ | H | Br | $NH(COCH_3)$ | $NO_2$ | H ↓ |
| $C_6$ | $CH_3$ | H | Br | H | $NO_2$ | H ↓ |
| $C_6$ | $CH_3$ | H | H | H | $NH_2$ | H ↓ |
| ← $C_6$ | $CH_3$ | H | H | H | Br | H |

Durch Oxydation geht dieses Bromtoluol in dieselbe Metabrombenzoësäure über, welche oben als Ausgangskörper zur Bereitung der v- und as-Metabromorthonitrobenzoësäure diente. Daraus folgt, dass das Brom bei dem letzten Beweis zwei andere Wasserstoffatome ersetzt, als vorher die Amidogruppe der Orthoamidobenzoësäure, also im Benzol nicht nur eines, sondern zwei Wasserstoffatompaare vorhanden sind, die einem Wasserstoffatom gegenüber sich in

[1]) Die Zeichen v- und as- werden weiter unten bei den Triderivaten erörtert.

symmetrischer Lage befinden, womit die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols bewiesen ist (vgl. auch Ladenburg, B. **10**, 1218).

Für das zweite Paar Wasserstoffatome kann auch der Nachweis symmetrischer Lage im Anschluss an die oben für das erste Wasserstoffatompaar gegebene Darlegung in folgender Weise geführt werden: Die auf zwei Wegen gewonnene Orthoamidobenzoësäure (s. S. 26) kann man in dieselbe Oxybenzoësäure, die Salicylsäure, umwandeln, die beim Nitriren zwei verschiedene Mononitrosalicylsäuren liefert Durch Erhitzen der Aethylaether dieser beiden Nitrosalicylsäuren mit Ammoniak kann man die Aethoxylgruppen durch die Amidogruppen ersetzen und aus den Nitroamidobenzoësäureamiden die freien Nitroamidobenzoësäuren gewinnen, die mit salpetriger Säure und Alkohol in dieselbe Nitrobenzoësäure umgewandelt werden. Da diese aus den zwei verschiedenen Nitrosalicylsäuren erhaltene Nitrobenzoësäure eine Amidobenzoësäure (Meta) gibt, welche verschieden ist von der Amidobenzoësäure, aus der die Salicylsäure gewonnen wurde und eine von der Salicylsäure verschiedene Oxybenzoësäure (Meta) liefert, so sind zwei weitere Wasserstoffatome im Benzol symmetrisch zu dem gelegen, welches durch die $CO_2H$-Gruppe substituirt ist:

| | | a | b | c | d | e | f | | | a | b | c | d | e | f | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_6$ | $CO_2H$ | $NH_2$ | H | H | H | H | = | $C_6$ | $CO_2H$ | H | H | H | H | $NH_2$ | |
| ↓ | $C_6$ | $CO_2H$ | OH | H | H | H | H | = | $C_6$ | $CO_2H$ | H | H | H | H | OH | ↑ |
| ↓ | $C_6$ | $CO_2H$ | OH | $NO_2$ | H | H | H | → | $C_6$ | $CO_2H$ | H | H | H | $NO_2$ | OH | |
| ↓ | $C_6$ | $CO_2H$ | $NH_2$ | $NO_2$ | H | H | H | | ↓ $C_6$ | $CO_2H$ | H | H | H | $NO_2$ | $NH_2$ | |
| ↓ | $C_6$ | $CO_2H$ | H | $NO_2$ | H | H | H | = | ↓ $C_6$ | $CO_2H$ | H | H | H | $NO_2$ | H | |
| ↓ | $C_6$ | $CO_2H$ | H | $NH_2$ | H | H | H | = | ↓ $C_6$ | $CO_2H$ | H | H | H | $NH_2$ | H | |
| ↓ | $C_6$ | $CO_2H$ | H | OH | H | H | H | = | ↓ $C_6$ | $CO_2H$ | H | H | H | OH | H | |

Für die dritte Oxybenzoësäure, die Paraoxybenzoësäure, bleibt demnach nur eine Stellung übrig, die im Benzol nur einmal möglich ist, die sog. Parastellung.

Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind daher gleichwerthig, und da zu einem Wasserstoffatom zwei Paar symmetrisch gelegener Wasserstoffatome im Benzol vorhanden sind, so kann ein Disubstitutionsproduct des Benzols nur in drei isomeren Modificationen auftreten.

**Grundlagen der Ortsbestimmung für die Benzolsubstitutionsproducte.** Die Gleichwerthigkeit der 6 Wasserstoffatome des Benzols findet ihren Ausdruck in der Sechseckformel für das Benzol, wobei vorerst die Art der gegenseitigen Bindung der den Benzolring bildenden Kohlenstoffatome dahingestellt bleiben mag. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass von jedem durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome im Benzol entstehenden Biderivat $C_6H_4X_2$ je drei Modificationen existiren können, deren Isomerie durch die relative Stellung der zwei eintretenden Gruppen im Benzol bedingt wird.

1, 2, 3, 4, 5, 6 — a, b, c, d, e, f — $C_6$

Diese Art der Isomerie bezeichnet man als Ortsisomerie oder Stellungsisomerie (Bd. I). In der That sind von den meisten

Diderivaten je drei Modificationen bekannt, von keinem aber mehr als drei. So gibt es drei

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_4\langle^{OH}_{OH}$ | $C_6H_4\langle^{Br}_{NO_2}$ | $C_6H_4\langle^{NH_2}_{NH_2}$ | $C_6H_4\langle^{OH}_{NO_2}$ |
| Dioxybenzole | Bromnitrobenzole | Diamidobenzole | Nitrophenole |
| $C_6H_4\langle^{CO_2H}_{OH}$ | $C_6H_4\langle^{CH_3}_{CH_3}$ | $C_6H_4\langle^{CO_2H}_{CH_3}$ | $C_6H_4\langle^{CO_2H}_{CO_2H}$ |
| Oxybenzoësäuren | Dimethylbenzole | Toluylsäuren | Phtalsäuren u. a. m. |

Die drei Modificationen jeder dieser Verbindungen lassen sich in die entsprechenden Modificationen der anderen umwandeln. Hat man daher die relative Stellung der substituirenden Atome oder Atomgruppen der drei Modificationen eines dieser Körper ermittelt, so kennt man sie für alle anderen, die sich durch glatte, ohne intramoleculare Atomverschiebungen verlaufende Reactionen, in die drei Modificationen des ersten Körpers umwandeln lassen. Man hat für verschiedene Disubstitutionsproducte die gegenseitige Lage der substituirenden Gruppen ermitteln können, z. B. für die drei Dibrombenzole, die drei Diamidobenzole, und die drei Phtalsäuren, und so Grundlagen gewonnen, um die anderen Disubstitutionsproducte in drei Reihen einzuordnen, die man als *Ortho-*, *Meta-* und *Parareihe* von einander unterscheidet.

In den *Orthoverbindungen* sind zwei benachbarte Wasserstoffatome des Benzols ersetzt. Bezeichnet man die sechs Wasserstoffatome mit Zahlen oder Buchstaben, willkürlich ein beliebiges der sechs gleichwerthigen Atome mit 1 oder a, so sieht man, dass zwei Orthostellungen vorhanden sind: a, b = a, f oder 1, 2 = 1, 6; b (2) und f (6) liegen symmetrisch zu a (1). Die *Metaverbindungen* entstehen durch Substitution der Wasserstoffatome, a, c = a, e oder 1, 3 = 1, 5. Die Stellungen c (3) und e (5) liegen symmetrisch zu a (1). Die *Paraverbindungen* entstehen durch Substitution der Wasserstoffatome a, d oder 1, 4. Während also für die Ortho- und Metastellung je zwei gleichwerthige Oerter 2 und 6, beziehungsweise 3 und 5 vorhanden sind, ist für die Parastellung nur ein einziger Ort 4 zu 1 möglich.

Die gegenseitige Stellung, den Ort der substituirenden Gruppen bezeichnet man bei Diderivaten durch Vorsetzung der Silben Ortho-, Meta-, Para- vor den Namen der Verbindung, abgekürzt o-, m-, p- oder durch Vorsetzung der in eckige Klammern eingeschlossenen Zahlen [1,2]-, [1,3]-, [1,4]- vor die Namen. Die Formeln schreibt man häufig so, dass man den Benzolring durch ein Sechseck ausdrückt, und die damit verbundenen Atome oder

Atomgruppen an die 6 Ecken des Sechsecks setzt[1]). Oder indem man in den gewöhnlichen Formeln zwischen den Benzolrest und die substituirenden Gruppen die Ortsbezeichnung einschiebt, z. B.:

$= C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]OH\\ [2]OH\end{matrix}\right.$; $= C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]OH\\ [3]OH\end{matrix}\right.$; $= C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]OH\\ [4]OH\end{matrix}\right.$

| Brenzcatechin | Resorcin | Hydrochinon |
|---|---|---|
| o-Dioxybenzol | m-Dioxybenzol | p-Dioxybenzol |
| [1,2]-Dioxybenzol | [1,3]-Dioxybenzol | [1,4]-Dioxybenzol. |

Als Hauptvertreter der drei isomeren Reihen seien noch folgende Körper aufgeführt:

| | **Ortho,** [1,2] | **Meta,** [1,3] | **Para,** [1,4] |
|---|---|---|---|
| $C_6H_4\langle^{OH}_{CO_2H}$ | Salicylsäure | Metaoxybenzoësäure | Paraoxybenzoësäure. |
| $C_6H_4\langle^{CH_3}_{CH_3}$ | Orthoxylol | Isoxylol | Paraxylol. |
| $C_6H_4\langle^{CO_2H}_{CO_2H}$ | Phtalsäure | Isophtalsäure | Terephtalsäure. |

**Ortsbestimmung der Diderivate.** Das Benzolsechseck lässt, wenn man vorläufig von der gegenseitigen Bindung der 6 C-Atome absieht, zwei chemisch identische Ortho-, zwei chemisch identische Metaderivate und ein Paraderivat voraussehen. Für die drei Phtalsäuren oder Benzoldicarbonsäuren folgt die Constitution aus folgenden Thatsachen (B. 4, 501):

Die durch Oxydation von Naphtalin erhaltene Phtalsäure ist die [1,2]- oder Orthobenzoldicarbonsäure. Das Naphtalin besteht aus zwei Benzolkernen, denen zwei in Orthostellung zu einander befindliche C-Atome gemeinsam sind.

Oxydirt man Nitronaphtalin, so entsteht Nitro-o-phtalsäure, die man in Phtalsäure umwandeln kann; oxydirt man das aus Nitronaphtalin durch Reduktion erhaltene Amidonaphtalin, so entsteht o-Phtalsäure, indem durch Oxydation einmal die eine, das andere Mal die andere Seite des Naphtalinmoleculs zerstört wird. Dies beweist einerseits die Constitution des Naphtalins, andrerseits die Constitution der Phtalsäure als o-Dicarbonsäure des Benzols:

Naphtalin $= C_{10}H_8$ — $\alpha$-Amidonaphtalin — Benzol-o-dicarbonsäure Phtalsäure.

[1]) Einfacher und dabei nicht minder übersichtlich ist eine Schreibweise, auf die mich mein verehrter Fachgenosse Herr Dr. Siegfried Pfaff hinwies:

Die sog. Isophtalsäure ist Benzol-m-dicarbonsäure, weil sie aus dem Isoxylol durch Oxydation erhalten werden kann. Das Isoxylol ist m-Dimethylbenzol, wie seine Bildung aus Mesitylensäure, dem ersten Oxydationsproduct des Mesitylens, dem [1,3,5]-Trimethylbenzol, beweist:

| Mesitylen | → | Mesitylensäure | → | Isoxylol | → | Isophtalsäure |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1: $CH_3$, 2: H, 3: $CH_3$, 4: H, 5: $CH_3$, 6: H | | 1: $CH_3$, 2: H, 3: $CH_3$, 4: H, 5: $CO_2H$, 6: H | | 1: $CH_3$, 2: H, 3: $CH_3$, 4: H, 5: H, 6: H | | 1: $CO_2H$, 2: H, 3: $CO_2H$, 4: H, 5: H, 6: H |
| [1,3,5]-Trimethylbenzol | | | | [1,3]-Dimethylbenzol | | Benzol-[1,3]-dicarbonsäure. |

Der Nachweis, dass im Mesitylen [1,3,5]-Trimethylbenzol vorliegt, rührt von Ladenburg her, der zeigte, dass die drei nicht substituirten Wasserstoffatome des Mesitylens gleichwerthig sind (A. **179**, **174**):

| | | a | b | c |
|---|---|---|---|---|
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | H | H | H |
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | $NO_2$ | $NO_2$ | H |
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | $NO_2$ | $NH_2$ | H → |
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | $NO_2$ | $NHCOCH_3$ | H |
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | $NO_2$ | $NHCOCH_3$ | $NO_2$ |
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | $NO_2$ | $NH_2$ | $NO_2$ |
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | $NO_2$ | H | $NO_2$ |
| | | | b = c | |

| | | a | b | c |
|---|---|---|---|---|
| | $C_6(CH_3)_3$ | $NO_2$ | H | H |
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | $NH_2$ | H | H |
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | $NHCOCH_3$ | H | H |
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | $NHCOCH_3$ | $NO_2$ | H oder |
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | $NH_2$ | $NO_2$ | H oder |
| | | | a = b | |

| | | a | b | c |
|---|---|---|---|---|
| | $C_6(CH_3)_3$ | $NHCOCH_3$ | H | $NO_2$ |
| ↓ | $C_6(CH_3)_3$ | $NH_2$ | H | $NO_2$ |
| | | | a = c | |

An der Hand des Schemas lässt sich der Gang des Beweises leicht übersehen. Aus Mesitylen entsteht Dinitromesitylen, dessen $NO_2$-Gruppen die Wasserstoffatome a und b ersetzen mögen, aus diesem Nitroamido-, Nitroacetamido-, Dinitroacetamido-, Dinitroamido- und Dinitromesitylen, identisch mit dem Ausgangskörper, folglich ist b und c gleichwerthig. Das Nitroamidomesitylen, in dem wir die $NH_2$-Gruppe in b annahmen, liefert Mononitro-, Monoamido-, Monoacetamido-, Monoacetamidonitro-, Monoamidonitromesitylen, identisch mit dem ersten, durch Reduction von Dinitromesitylen erhaltenen Nitroamidomesitylen, folglich sind a und b, oder a und c gleichwerthig, da aber b und c als gleichwerthig erkannt wurden, so ist die Gleichwerthigkeit der drei nicht substituirten Wasserstoffatome des Mesitylens erwiesen, das Mesitylen ist symmetrisch, folglich müssen in ihm die drei Methylgruppen die Stellung [1,3,5] einnehmen.

Für die dritte Benzoldicarbonsäure, die Terephtalsäure, bleibt also nur die 1,4-Stellung übrig, was sich auch auf folgende Weise zeigen lässt: Die Terephtalsäure entsteht aus p-Dimethylbenzol, dieses aus p-Bromtoluol (durch Jodmethyl und Natrium). p-Bromtoluol liefert durch Oxydation p-Brombenzoësäure; p-Brombenzoësäure und p-Oxybenzoësäure gehören in dieselbe Reihe, denn die p-Oxybenzoësäure entsteht aus derselben p-Amidobenzoësäure mittelst der Diazoverbindung, aus der auch die p-Brombenzoësäure erhalten werden kann. Von der p-Oxybenzoësäure aber wurde weiter oben (S. 27) gezeigt,

---

das Sechseck wird durch einen wagerechten Strich ersetzt, und die sechs Atome oder Atomgruppen in der nachfolgenden Weise vertheilt:

$$NO_2\frac{NO_2\ H}{H\ \ H}H, \quad NH_2\frac{H\ \ H}{H\ \ H}N = N\frac{H\ \ H}{H\ \ H}H$$

o-Dinitrobenzol p-Amidoazobenzol.

dass ihre Hydroxylgruppe ein Wasserstoffatom vertritt, das zu keinem anderen Wasserstoffatom des Benzols symmetrisch liegt.

Mit den Diderivaten des Benzols, die keine kohlenstoffhaltigen Radicale als Substituenten haben, stehen die drei Phtalsäuren in genetischen Beziehungen. Die drei Dinitrobenzole lassen sich in Nitroamido-, Bromnitro-, Bromamido- und Dibrombenzole einerseits, in Nitrocyan-, Nitrocarboxyl-, Amidocarboxyl-, Cyancarboxyl- und Phtalsäuren andrerseits durch Reactionen umwandeln, bei denen intramoleculare Atomverschiebungen nicht beobachtet wurden (B. **18**, 1492, 1496):

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}NO_2\\NO_2\end{smallmatrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{smallmatrix}NO_2\\NH_2\end{smallmatrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{smallmatrix}NO_2\\Br\end{smallmatrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH_2\\Br\end{smallmatrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{smallmatrix}Br\\Br\end{smallmatrix}$$

$$\swarrow$$

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}NO_2\\CN\end{smallmatrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{smallmatrix}NO_2\\CO_2H\end{smallmatrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH_2\\CO_2H\end{smallmatrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{smallmatrix}CN\\CO_2H\end{smallmatrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO_2H\\CO_2H\end{smallmatrix}$$

Für die 3 Dibrombenzole ist 1874 von W. Körner (Gazz. chim. ital. **4**, 305) und für die 3 Diamidobenzole 1872 von P. Griess (B. **5**, 192; **7**, 1223) die Stellung der Substituenten auf einem ganz anderen Wege nachgewiesen worden. Die Ergebnisse befinden sich in voller Uebereinstimmung untereinander und mit dem Ergebniss der vorher abgehandelten Beweisführung. Körner zeigt, dass bei der Umwandlung der drei bekannten Dibrombenzole in Tribrombenzole das erste Dibrombenzol zwei verschiedene Tribrombenzole liefert, das zweite drei verschiedene Tribrombenzole, das dritte dagegen nur ein Tribrombenzol. Vom Sechseckschema für Benzol ausgehend, folgert Körner, dass das erste Dibrombenzol die beiden Bromatome in Ortho-, das zweite in Meta-, das dritte in Parastellung besitzt. Die folgenden Schemata veranschaulichen dies ohne weiteres, die H-Atome sind der Uebersichtlichkeit wegen fortgelassen:

Eine Umkehrung dieser Beweisführung, wenn man so sagen darf, liegt in dem von P. Griess experimentell verwirklichten Gedankengang vor. Es gibt 6 isomere Diamidobenzoësäuren, dasjenige Diamidobenzol, welches bei der $CO_2$-Abspaltung aus 2 dieser 6 Säuren entsteht, ist die o-Verbindung, dasjenige, welches aus 3 dieser 6 Säuren entsteht, die m-Verbindung, und dasjenige, welches aus der sechsten Säure entsteht, die Paraverbindung:

Ein weiterer Beweis ergibt sich aus den Derivaten der drei isomeren Xylole. Es leiten sich ab:

vom Metaxylol 3 Nitroxylole, Xylidine und Xylenole,
vom Orthoxylol 2 Nitroxylole, Xylidine und Xylenole,
vom Paraxylol 1 Nitroxylol.

Es folgt daraus, dass

das Meta- oder Isoxylol und die Isophtalsäure die Stellung [1,3],
das Orthoxylol und die Phtalsäure die Stellung [1,2],
das Paraxylol und die Terephtalsäure die Stellung [1,4]

besitzen (B. **18**, 2687).

Dass in den Orthoverbindungen in der That zwei benachbarte C-Atome des Benzolkerns die Seitengruppen festhalten, ergibt sich ferner aus ihrer Fähigkeit zu einfachen Reactionen, bei welchen durch Vereinigung der Seitenketten carbo- und besonders heterocyclische Condensationsproducte entstehen (vgl. o-Phenylendiamin, o-Amidophenol, o-Amidothiophenol, o-Amidobenzaldehyd, o-Phtalsäure, o-Oxyzimmtsäure u. a. m.). Ferner sprechen auch krystallographische Gründe dafür, dass die Metaverbindungen in der Mitte zwischen den Ortho- und Paraverbindungen stehen (Zeitschr. f. Kryst. 1879, **171**; B. **18**, R. 148).

Das Sechseckschema des Benzols drückt mithin nicht nur alle Isomerieverhältnisse der Benzolderivate aus, sondern verdeutlicht bis zu einem gewissen Grade auch ihr chemisches und physikalisches Verhalten.

**Isomerie der Polysubstitutionsproducte des Benzols.** Wenn im Benzol drei oder mehr Wasserstoffatome ersetzt sind, so muss man zwei Fälle unterscheiden: die substituirenden Gruppen sind gleich oder ungleich. Im ersteren Falle sind von den Triderivaten, wie $C_6H_3(CH_3)_3$, je drei Isomere möglich mit den Stellungen:

[1, 2, 3] [1, 2, 4] und [1, 3, 5].

Man bezeichnet dieselben

als *benachbarte* . [1, 2, 3] oder v = vicinale,
als *unsymmetrische* [1, 2, 4] oder as = asymmetrische,
als *symmetrische* . [1, 3, 5] oder s = symmetrische Triderivate.

Für die Tetraderivate mit vier gleichen Gruppen $C_6H_2X_4$ sind, wie für die Derivate, ebenfalls drei isomere Structurfälle möglich:

| [1, 2, 3, 4] | [1, 2, 4, 5] | und | [1, 2, 3, 5] |
|---|---|---|---|
| v = benachbart | s = symmetrisch | | as = unsymmetrisch. |

Bei fünf oder sechs gleichen Gruppen ist nur je eine Modification möglich; es gibt nur ein Pentachlorbenzol $C_6HCl_5$, nur ein Hexachlorbenzol $C_6Cl_6$.

Sind die substituirenden Gruppen ungleich, so ist die Zahl der möglichen Isomeren weit grösser; man kann dieselben leicht aus dem Sechseckschema ableiten. So entsprechen der Formel der Dinitrobenzoësäure $C_6H_3(NO_2)_2CO_2H$ sechs isomere Körper:

[1, 2, 3] [1, 2, 4] [1, 2, 5] [1, 2, 6] [1, 3, 4] [1, 3, 5]

die Carboxylgruppe an Stelle 1 gedacht.

Die Constitution der Polysubstitutionsproducte des Benzols wird aus den genetischen Beziehungen zu Disubstitutionsproducten des Benzols von bekannter Constitution abgeleitet.

## Constitution des Benzolkerns.

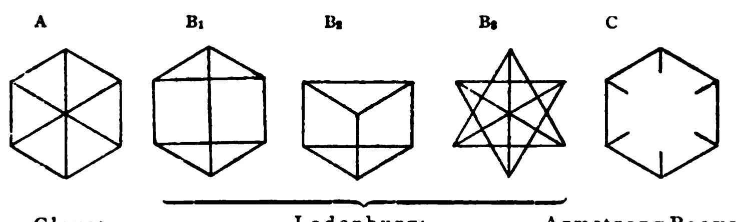
Nach der 1865 von Kekulé aufgestellten Benzolformel sind die 6 Kohlenstoffatome miteinander abwechselnd einfach und doppelt zu einem geschlossenen Ringe verbunden (S. 22) Diese Annahme gibt ein umfassendes Bild des Gesammtverhaltens der Benzolderivate: 1) Sie veranschaulicht die synth. Bildungsweisen der Benzolderivate (s. S. 35), sowie der condensirten Benzole, des Naphtalins, Phenanthrens u. a. m., was auch durch alle neueren Synthesen, wie die des $\alpha$-Naphtols aus Phenylisocrotonsäure u. a. m. bestätigt wird (vgl. auch B. **24**, 3117). 2) Sie steht im Einklang mit den Spaltungsreactionen des Benzolkerns (S. 38). 3) Sie gibt eine einfache Erklärung dafür, dass die Orthoderivate, wegen der benachbarten Stellung der zwei Seitengruppen, befähigt sind, Anhydridverbindungen und zahlreiche auf einer Orthocondensation beruhende Derivate zu bilden (s. o.). Deutlich ergibt sich auch aus der Chinolinringbildung die angenommene Benzolformel (A. **280**, 1). 4) Die Existenz von 3 zweiwerthigen Bindungen erklärt in einfacher Weise, ohne neue Hypothesen, die Fähigkeit der Benzolderivate Additionsproducte zu bilden (S. 2). Freilich findet die Addition bei den normalen Benzolderivaten meist nicht ebenso leicht statt (vgl. übrigens A. **277**, 76), wie bei den Aethylenbindungen der Methankörper; allein aliphatische Olefinverbindungen zeigen in dieser Hinsicht ebenfalls graduelle Unterschiede im Additionsvermögen (s. Allylalkohol, Bd. I). Ueber die Annahme von Parabindungen im Benzol vgl. v. Baeyer, A. **269**, 181. 5) Ferner sprechen verschiedene physikalische Eigenschaften dafür, dass in den Benzolkörpern ganz ähnliche Doppelbindungen enthalten sind, wie in den Aethylenderivaten. So ergibt das specif. Brechungsvermögen nach Brühl (B. **27**, 1065), dass in den Benzolderivaten 3, im Naphtalin aber 5 Aethylenbindungen CH=CH bestehen (Bd. I) (vgl. dagegen Nasini B. **23**, R. 276). Auch die specif. Volume der Benzolkörper scheinen für die Existenz von 3 Doppelbindungen zu sprechen (Bd. I).

Die Benzolformel von Kekulé gibt aber keinen vollen Ausdruck für die völlige Symmetrie des Benzolkerns; denn nach ihr müssten die Orthoderivate [1,2] und [1,6] verschieden sein (S. 29) und müssten je 4 Diderivate des Benzols existiren — wenn man nicht mit Kekulé Oscillationen der benachbarten Benzolkohlenstoffatome annimmt (A. **162**, 86; B. **5**, 463; A. **279**, 195). Vielleicht findet bei der Bildung eines Orthodiderivats dann eine Verschiebung der doppelten Bindungen statt, wenn die substituirenden Gruppen an zwei einfach miteinander gebundene Ringkohlenstoffatome getreten sind, so dass immer dasjenige Diderivat entsteht, bei welchem die substituirenden Gruppen an zwei doppelt miteinander gebundenen Kohlenstoffatomen stehen. Die leichtere völlige Oxydation der o-Diderivate gegenüber den entsprechenden m- und p-Diderivaten würde damit im Einklang stehen.

Immerhin lässt sich nicht in Abrede stellen, dass in der Voraussage der Existenz zweier statt einer Modification eines Orthodisubstitutionsproductes eine Schwäche der Kekulé'schen Benzolformel liegt. Auch ist zu bemerken, dass die vielfachen Analogien, die zwischen den Ortho- und Paraderivaten gegenüber den Metaderivaten vorwalten (vgl. Chinon und Chinonderivate), durch diese Formel nicht genügend zum Ausdruck kommen. Wir geben ihr in diesem Lehrbuch trotzdem den Vorzug vor den anderen Benzolformeln, weil sie eine einheitliche Auffassung der aromatischen und der aliphatischen Verbindungen vermittelt.

Von den von anderen Seiten aufgestellten Benzolformeln möge hier auf die *Diagonalformel* von Claus (A), auf die *Prismenformel* von Ladenburg

($B_1$, $B_2$, $B_3$) und auf die *centrische Formel* von Armstrong und von Baeyer (C) hingewiesen werden:




Claus: Diagonalformel — Ladenburg: Prismenformel — Armstrong-Baeyer: Centrische Formel.

Nach den Formeln A und B sind im normalen Benzolkern keine Doppelbindungen vorhanden. Das Bestehen der 9 einwerthigen Bindungen sollte durch die specif. Volume der Benzolverbindungen und besonders durch ihre Verbrennungswärme erwiesen werden (Theorie der Bildungswärme von J. Thomsen, B. **13**, 1808; **19**, 2944). Nach den neueren Untersuchungen aber sprechen die specif. Volume vielmehr für die Existenz von 3 Doppelbindungen im Benzolkern, und die aus der Verbrennungswärme abgeleiteten Schlussfolgerungen scheinen nicht unwiderleglich (Brühl, J. pr. Ch. [2] **49**, 201).

Die Prismenformel von Ladenburg trägt »allen statischen Verhältnissen des Benzols Rechnung« und verdeutlicht die Isomerieverhältnisse der Benzolderivate. Aber sie verneint alle Doppelbindungen, die in den theilweise reducirten Benzolkernen der Di- und Tetrahydroadditionsproducte erwiesen sind, sie stellt eine räumliche Anordnung der 4 Affinitäten der Kohlenstoffatome des Benzolkerns auf, welche in den Methankörpern keine Analogie findet, und lässt nach ihrem Urheber »für alle Bildungs- und Zersetzungsweisen der Benzolkörper der Formel von Kekulé den Vorrang« (B. **23**, 1010).

Die Diagonalformel von A. Claus, mit einem sechsseitigen Benzolringe und diagonalen oder centralen Bindungen, verdeutlicht gleich dem Sechseckschema alle Isomerieverhältnisse der Benzolderivate und hat den Vorzug para- und orthoständige Additionen beliebig möglich erscheinen zu lassen, indem sie zugleich in den Di- und Tetrahydrobenzolen doppelte Kohlenstoffbindungen zulässt (B. **20**, 1422; J. pr. Ch. [2] **49**, 505). Aber sie stellt ebenfalls eine analogielose räumliche Anordnung der 4 Kohlenstoffaffinitäten und eine eigenthümliche centrale Valenz von anderer Art als die zwei Ringvalenzen auf.

Die in neuester Zeit von Baeyer aufgestellte *centrische* Formel ist der Diagonalformel äusserlich ähnlich, nimmt aber keine centrischen Bindungen an, sondern lässt den Zustand der vierten Valenzen des Kohlenstoffs unbestimmt und setzt nur fest, dass sie einen centrisch gerichteten Druck ausüben; sie kehrt so zu dem Sechseckschema von Kekulé zurück, das von einer Erklärung der Bindungsweise der vierten Valenzen zunächst Abstand nimmt (B. **23**, 1272; **24**, 2689; A. **269**, 145; B. **24**, R. 728).

In etwas anderer Weise hat neuerdings Thiele die geforderte Symmetrie des Benzolkerns zu begründen gesucht. Bezugnehmend auf das Verhalten von Substanzen mit benachbarten Doppelbindungen macht er die Annahme, dass bei gewöhnlichen Doppelbindungen »Restvalenzen« verbleiben, von denen sich bei benachbarten Doppelbindungen je zwei gegenseitig absättigen können. Indem im Benzolkern consequenter Weise eine derartige Absättigung sämmtlicher Restvalenzen der drei Aethylenbindungen gegeneinander angenommen

wird, zeigen sich die 6 C-Atome durch 6 »inactive« Doppelbindungen verbunden (A. **308**, 213; **311**, 194).

Auf stereochemischer Grundlage beruhen einige Constitutionsformeln für das Benzol, so die Oktaëderformel von Thomson (B. **19**, 2944) und besonders das Benzolmodell von Sachse (B. **21**, 2530; Z. f. phys. Ch. **11**, 214; **23**, 2062; vgl. a. C. 1897 II, 545). Eine Zusammenstellung der Benzolformeln findet sich Ch. Ztg. (1894) **18**, 155. Neuere Diskussionen der verschiedenen stereochemischen Formeln siehe auch B. **35**, 526, 703 u. C. 1902 II, 350.

## Benzolringbildungen.

Die kernsynthetischen Reactionen aliphatischer Substanzen, bei denen Benzolringbildung eintritt, sind vor allem deshalb wichtig, weil sie die aliphatischen mit den aromatischen Verbindungen genetisch verknüpfen; sie sollen daher vor Abhandlung der einzelnen Körperklassen übersichtlich zusammengestellt werden und zwar in der Reihenfolge, in der die Ausgangskörper bei den aliphatischen Substanzen (Bd. I) abgehandelt worden sind.

1. $CH_4$, Methan liefert durch eine glühende Röhre geleitet u. a. *Benzol*.

2. $3CH\equiv CH$, Acetylen polymerisirt sich bei Rothgluth zu *Benzol*.

3a. $3CH\equiv C.CH_3$, Allylen polymerisirt sich mit conc. $SO_4H_2$ zu [1,3,5]-*Trimethylbenzol* oder Mesitylen.

3b. $3CH_3.C\equiv C.CH_3$, Crotonylen polymerisirt sich zu *Hexamethylbenzol*.

4. $CCl_4$, Perchlormethan, und $CCl_2{=}CCl_2$, Perchloraethylen, liefern durch eine glühende Röhre geleitet *Perchlorbenzol*; vgl. auch *Perbrombenzol* (S. 57).

5. $3CH\equiv CBr$, Monobromacetylen polymerisirt sich zu [1,3,5]-*Tribrombenzol*.

6. $C_6H_{13}J$, Hexyljodid liefert mit Chlorjod: *Hexachlorbenzol*, mit Brom: *Hexabrombenzol*.

7a. $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.C(CH_3):CH.CHO$, Geranial oder Citral liefert mit Kaliumbisulfat [1,4]-*Isopropyltoluol* oder *Cymol*.

7b. $CH_3.CH_2CH:C(CH_3).CH:CH.COCH_3$, aus Methylaethylacroleïn und Aceton entstehend, liefert *Pseudocumol*.

7c. $(C_3H_7).CH_2CH:C(C_3H_7).CH:CH.CO.CH_3$, aus 2 Mol. Isovaleraldehyd und 1 Mol. Aceton, liefert *Diisopropyltoluol* (B. **28**, R. 608).

8a. $3CH_3COCH_3$, Aceton gibt mit $SO_4H_2$ [1,3,5]-*Trimethylbenzol* oder *Mesitylen*.

8b. $3CH_3CO.CH_2CH_3$, Methylaethylketon gibt [1,3,5]-*Triaethylbenzol*.

8c. $3CH_3CO.CH_2CH_2CH_3$, Methyl-n-propylketon gibt [1,3,5]-*Tri-n-propylbenzol*.

9. $6CO$, Kohlenoxyd verbindet sich mit Kalium in der Hitze zu *Hexaoxybenzol-Kalium*.

10. $3CH_3CH_2CH_2COCl$, Butyrylchlorid wird durch $Al_2Cl_6$ zu *Triaethylphloroglucin* condensirt.

11. $3CH\equiv C.CO_2H$, Propiolsäure polymerisirt sich im Sonnenlicht zu [1,3,5]-*Benzoltricarbonsäure* oder *Trimesinsäure.*

12. $3NO_2CH(CHO)_2$, Nitromalonsäurealdehyd gibt beim Zersetzen seines Na-Salzes sym. *Trinitrobenzol.*

13. $NO_2.CH(CHO)_2$, Nitromalonsäurealdehyd und $CH_3COCH_3$ Aceton liefern p-*Nitrophenol* (B. 28, 2597; C. 1899 II, 609).

14. $3CH_3.CO.CH.{=}CHOH$, Oxymethylenaceton oder Formylaceton condensirt sich leicht zu [1,3,5]-*Triacetylbenzol* $C_6H_3(COCH_3)_3$.

15a. $2CH_3CO.CO.CH_3$, Diacetyl condensirt sich mit Alkalien zu p-*Xylochinon* oder [2,5]-*Dimethylchinon.*

15b. $2CH_3.CO.CO.CH_2CH_3$, Acetylpropionyl gibt *Durochinon* oder *Tetramethylchinon.*

16. $3CH(OH){=}CH.CO_2C_2H_5$, Oxymethylenessigester oder Formylessigester, sowie dessen dimoleculares Condensationsproduct, die Cumalinsäure condensiren sich leicht zu Estern der [1,3,5]-*Benzoltricarbonsäure* oder *Trimesinsäure*; dieselbe Säure entsteht auch durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Ameisen- und Chloressigester (C. 1898 II, 472).

17. $4CH_3COCO_2H$, Brenztraubensäure, condensiren sich beim Erwärmen mit Natronlauge unter Austritt von Oxalsäure und Wasser zu *Methyldihydrotrimesinsäure*, welche leicht unter Abspaltung von $CO_2$ und Wasserstoff in *Uvitinsäure* übergeht.

18. $2CHOCH_2CH_2COOH$ β-Formylpropionsäure gibt *Terephtalsäure* oder p-*Benzoldicarbonsäure.*

19. $2CH_3CO.CHNa.CO_2C_2H_5$, Natriumacetessigester und $CHCl_3$, Chloroform setzen sich miteinander zu *Oxyuvitinsäureester* oder *Oxymethylisophtalsäureester* um, der sich auch direct aus Methenylbisacetessigester $CH{<}^{CH(CO_2C_2H_5)COCH_3}_{C(CO_2C_2H_5)COCH_3}$ mit Natriumalkoholat bildet.

20. $\underset{\text{O}\text{———}\text{CO}}{\text{CH}_3\text{C}:\text{CH.CO.CH.COCH}_3}$, Dehydracetsäure liefert *Orcin* oder 3,5-*Dioxytoluol.*

21. $2CH_3CO.CH_2.CO.CO_2C_2H_5$, Acetonoxalester condensirt sich zu *Oxytoluylsäureester.*

Ob bei der Bildung von *Mellithsäure* oder *Benzolhexacarbonsäure* $C_6(CO_2H)_6$ durch Oxydation von Holzkohle oder Graphit eine Synthese stattfindet, ist zweifelhaft; vielleicht ist diese Reaction als die Umwandlung eines aus 12 Kohlenstoffatomen bestehenden Kohlenstoffmolecüls aufzufassen.

Ueberblicken wir nochmals diese Reactionen, bei welchen Fettkörper durch Kernsynthesen in Benzolabkömmlinge verwandelt wurden, so ergibt sich folgendes:

1) Einige gesättigte Verbindungen wie Methan (1) und Tetrachlormethan (4) liefern in der Hitze, durch *Pyrocondensation*

den Benzolring. Viele Benzolabkömmlinge, wie Benzol und Methylbenzole, einfache Amido- und Oxybenzole, zeichnen sich durch eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegen hohe Temperaturen aus (s. Steinkohlentheer, S. 43).

2) Bei der *Perchlorirung* mancher aliphatischer Verbindungen wurde das Auftreten von Perchlorbenzol beobachtet, besonders leicht geht Hexyljodid (6) in Perchlor- und Perbrombenzol über. 3) Eine grössere Anzahl aliphatischer Acetylenverbindungen, die ein dreifach gebundenes Kohlenstoffatompaar enthalten, liefern unter *Polymerisation* durch Vereinigung von drei gleichartigen Molekülen Benzolabkömmlinge. Am schwierigsten erfolgt die Polymerisation von Acetylen zu Benzol (2). Viel leichter polymerisirt sich Bromacetylen (5). Allylen (3a) und Crotonylen (3b) bedürfen Schwefelsäure, Propiolsäure (11) Sonnenlicht zur *aromatischen Polymerisation.*

Die anderen oben zusammengestellten aliphatischen Verbindungen, welche sich zu aromatischen Substanzen zu condensiren vermögen, *aromatische Condensation* zeigen, enthalten Kohlenstoff und Sauerstoff in doppelter Bindung, viele sind Ketone, oder sie enthalten die Oxymethylengruppe. 4) Auf einer unmittelbaren *Additionsreaction* beruht die Bildung von Hexaoxybenzolkalium aus Kohlenoxyd und Kalium (9). *Hydrolytische Condensationen* sind: 5) die einfache Ringschliessung beim Uebergang von Citral oder Geranial und anderer hochmolekularer Ketoolefine in Cymol, Pseudocumol und Diisopropyltoluol (7a, b, c), sowie die Condensation von Dehydracetsäure zu Orcin (20), welche unter $CO_2$ - Abspaltung verläuft. 6) Die Condensation von Aceton, Methylaethyl- und Metyl-n-propylketon zu [1,3,5]-Trialkylbenzolen (8a, 8b, 8c); eine ähnliche Reaction ist die unter dreimaliger HCl-Abspaltung aus Butyrylchlorid erfolgende Condensation zu Triaethylphloroglucin (10); sowie die Condensation zweier Mol. β-Formylpropionsäure unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff zu Terephtalsäure (18). Verwandt mit diesen Condensationen sind 7) die Condensationen des Nitromalonsäurealdehyds und der Oxymethylenverbindungen (12, 13, 14, 16); ferner 8) die Condensation der α-Diketone (15a, 15b) zu Chinonen, 9) von Acetonoxalsäure zu Oxytoluylsäure (21) und schliesslich 10) die Condensation von Chloroform und Natriumacetessigester zu Oxyuvitinsäureester, wobei der Methenylbisacetessigester als Zwischenproduct angenommen werden darf (19).

Eigenartig verläuft die Condensation der Brenztraubensäure

zu Methyldihydrotrimesin- bez. Uvitinsäure (17) wobei sich zunächst Oxalsäure abspaltet.

An diese Benzolringbildungsreactionen schliessen sich noch verschiedene Reactionen, die zu hydroaromatischen Verbindungen führen, die mit Benzolabkömmlingen in nahen genetischen Beziehungen stehen. Hier sollen die folgenden angeführt werden:

1. Natriummalonsäureester condensirt sich zu Phloroglucintricarbonsäureester, Natriumacetondicarbonsäureester zu Dioxyphenylessigdicarbonsäureester (vgl. B. **31**, 2014; C. 1897 II, 741), aus Acetondicarbonsäureester und Malonsäureester entsteht Triketohexamethylendicarbonsäureester (B. **29**, R. 1117); alle diese Condensationsproducte sind wahrscheinlich Hexahydrobenzolabkömmlinge.

Vgl. auch die Condensationen von Natriumacetondicarbonsäureester mit Jod zu Hydrochinontetracarbonsäureester (B. **30**, 2569), mit Aethoxymethylenacetessig- und mit Aethoxymethylenmalonsäureester zu Oxytrimesinsäureester bez. Resorcintricarbonsäureester (C. 1899 II, 1018, 1020).

2. Bernsteinsäureester condensirt sich mit Natrium zu Succinylobernsteinsäureester.

3. 1,5-Diketoverbindungen, welche endständig neben einer CO-Gruppe eine $CH_3$- oder $CH_2R$-Gruppe enthalten, condensiren sich zu cyclischen Aldolen der Hexamethylenreihe, die leicht unter $H_2O$-Abspaltung in Ketotetrahydrobenzolderivate übergehen. Methylenbisacetessigester $\alpha,\gamma$-Diacetylglutarsäureester gibt so Methylketotetramethylendicarbonester. — Aehnlich liefert der $\gamma$-Acetylbuttersäureester $CH_3CO.CH_2.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$ mit Natriumaethylat: Dihydroresorcin, welches umgekehrt durch Spaltung wieder in $\gamma$-Acetylbuttersäure übergehen kann (vgl. Benzolringspaltungen).

Einige andere Methoden zur Synthese hydroaromatischer Verbindungen wurden S. 4 u. 5 erwähnt.

## Benzolringspaltungen.

Wie schon hervorgehoben wurde, sind die Benzolderivate im Allgemeinen ausgezeichnet durch die Festigkeit des Benzolringes. Um den Benzolring zu spalten, behandelt man daher die geeigneten Benzolderivate mit Reagentien, welche die Doppelbindungen des Kernes theilweise oder ganz lösen. Der Aufspaltung geht demnach stets die Bildung hydroaromatischer Zwischenproducte voraus, die man meist nicht festhalten konnte. Manchmal erhält man Spaltungsproducte, welche im Molecül noch die sechs Kernkohlenstoffatome als offene Kette enthalten, meist Bruch-

stücke der Aufspaltungsproducte, in einigen Fällen pentacarbocyclische Verbindungen, entstanden aus hexacarbocyclischen α-Diketonen.

Am leichtesten erwiesen sich Phenole, Amidophenole, Chinone, Oxychinone und Phenolcarbonsäuren der Ringspaltung zugänglich.

1. **Aufspaltung durch gelinde Oxydation.** Während heftig wirkende Oxydationsmittel den Benzolkern der angeführten aromatischen Substanzen in ein oder zwei Kohlenstoffatome im Molecül enthaltende Verbindungen, wie Kohlendioxyd, Ameisensäure und Oxalsäure umwandeln, gelang es, das Brenzcatechin oder [1,2]-Dioxybenzol $C_6H_4[1,2](OH)_2$ und die Protocatechusäure oder [3,4]-Dioxybenzoësäure $CO_2H[1]C_6H_3[3,4](OH)_2$ mit salpetriger Säure zu Dioxyweinsäure zu oxydiren (Kekulé).

Phenol $C_6H_5OH$ wurde durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung in Mesoweinsäure übergeführt (Döbner). Aus tert-Butylphenol $(CH_3)_3C.C_6H_4OH$ und tert.-Amylphenol $C_2H_5(CH_3)_2$ $C.C_6H_4OH$ entstehen Trimethyl- bez. Aethyldimethylbrenztraubensäure.

2. **Aufspaltung durch gleichzeitige Chlorirung und Oxydation.** Benzol geht durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure unter Zwischenbildung von gechlortem Chinon in Trichlorphenomalsäure oder β-Trichloracetylacrylsäure (s. Bd. I) über, die mit Barytwasser in Chloroform und Maleïnsäure zerfällt (Kekulé und Strecker):

```
     CH                  CO                 CO₂H               CO₂H
   /   \\              /    \              /                  /
 CH     CH          CH      CH          CH                  CH
 ||     |   ───→    ||      ||   ───→   ||        ───→      ||        +HCCl₃ .
 CH     CH          CH      CCl         CH      CCl₃        CH
   \\   /              \    /              \    /              \
     CH                  CO                  CO                 CO₂H
  Benzol            Monochlor-     Trichlorphenomalsäure    Maleïnsäure.
                     chinon       β-Trichloracetylacrylsäure
```

Aus Phenol, Salicylsäure oder Orthooxybenzoësäure $CO_2H[1]C_6H_4[2]OH$ und aus Gallussäure $CO_2H[1]C_6H_2[2,3,4](OH)_3$ entsteht durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure die Trichlorbrenztraubensäure oder Isotrichlorglycerinsäure $CCl_3C(OH)_2CO_2H$ (s. Bd. I).

Pikrinsäure oder [1OH,2,4,6]-Trinitrophenol liefert mit Bleichkalk behandelt Chlorpikrin (s. B. I), mit Brom und Kalkmilch Brompikrin (s. Bd. I).

Besonders lehrreich sind die Methoden der Benzolkernspaltung, welche Zincke ausgebildet hat; sie bestehen in der

## Darstellung von gechlorten R-Hexen- und R-Hexylenketonen, aus geeigneten aromatischen Substanzen, und Spaltung der ersteren.

Es sollen im Nachfolgenden vier Beispiele herausgegriffen werden, von denen sich die drei ersten an die drei Dioxybenzole, das vierte an das [1,3,5]-Trioxybenzol oder Phloroglucin anknüpfen.

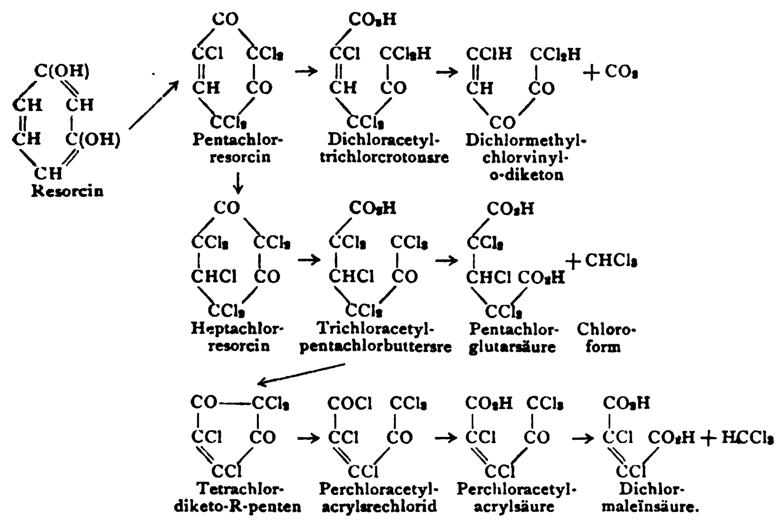
1. Mit Chlor behandelt geht Brenzcatechin oder o-Dioxybenzol zunächst in Tetrachlororthochinon, dieses in Hexachlor-o-diketo-R-hexen über. Schon beim Erwärmen mit Wasser erleidet die letztere Verbindung eine Umlagerung in Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure, die sich mit Chromsäure zu Hexachlorketo-R-penten oxydiren lässt. Mit Natronlauge spaltet sich das Hexachlor-R-pentenketon in Perchlorvinylacrylsäure, bei deren Reduction Aethylidenpropionsäure entsteht (B. 27, 3364):

```
  CCl         CCl         CCl                  CCl         CCl        CH2
 //  \       //  \       //  \                //  \       //  \      /   \
CCl   CO    CCl   CO    CCl   \    CO2H      CCl   \     CCl  CO2H  CH   CO2H
 |    |  ->  |    |  ->  |     C<       ->    |    CO ->  |       ->  ||
CCl   CO    CCl2  CO    CCl2  /    OH        CCl2  /     CCl          CH
  \\  /       \  /        \  /                 \  /       \\            \
   CCl         CCl2        CCl2                 CCl2       CCl2          CH3
Tetra-     Hexachlor-o-  Hexachlor-R-        Hexachlor-  Perchlor-   Aethyliden-
chlor-o-   diketo-       pentenoxy-          keto-       vinyl-      propion-
chinon     R-hexen       carbonsäure         R-penten    acrylsäure  säure.
```

2. Einfacher verläuft die Spaltung des Hydrochinons. Durch Einwirkung von Chlor auf Hydrochinon oder Chinon, sowie von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Phenol kann leicht Tetrachlorparachinon (Chloranil) erhalten werden, aus diesem unter Chloraufnahme Hexachlor-paradiketo-R-hexen, welches mit alkoholischem Kali zu Perchloracroylacrylsäure aufgespalten wird. Diese letztere, sowie das Hexachlor-paradiketo-R-hexen selbst werden durch wässerige Natronlauge in Dichlormaleïnsäure und Trichloraethylen zerlegt (A. 267, 1):

```
                                   ---------------------------------->
    CO                  CO                 CO2H                CO2H
   /  \                /  \               /                   /
 CCl   CCl           CCl   CCl2         CCl   CCl2          CCl        CCl2
 ||    ||   ---->    ||    |    ---->   ||    ||    ---->   ||      +  ||
 CCl   CCl           CCl   CCl2         CCl   CCl           CCl        CHCl
   \  /                \  /               \  /                \
    CO                  CO                 CO                  CO2H
Tetrachlor-         Hexachlor-p-      Perchloracroyl-     Dichlor-   Trichlor-
p-chinon            diketo-R-hexen    acrylsäure          maleïnsre  aethylen.
```

3. Aus Resorcin entsteht mit Chlor in Eisessig Pentachlorresorcin, aus diesem Heptachlorresorcin; beide m-Diketochloride spalten sich schon mit kaltem Wasser auf, aus der Pentachlorverbindung entsteht Dichloracetyltrichlorcrotonsäure, aus der Heptachlorverbindung mit Chlor und Wasser Trichloracetylpentachlorbuttersäure. Die Dichloracetyltrichlorcrotonsäure liefert mit Wasser gekocht: Dichlormethylchlorvinyl-o-diketon. Die Trichloracetylpentachlorbuttersäure spaltet sich mit Alkalien, ähnlich wie die Trichloracetylacrylsäure in Chloroform und Pentachlorglutarsäure. Behandelt man sie dagegen mit kochendem Wasser, so geht sie in Tetrachlordiketo-R-penten über, das sich mit Chlor in Perchloracetylacrylsäurechlorid verwandelt. Mit Wasser liefert das Chlorid die Säure selbst, die mit Alkalien behandelt in Chloroform und Dichlormaleïnsäure zerfällt:




4. Ganz ähnlich wie Resorcin verhält sich das Phloroglucin oder [1,3,5]-Trioxybenzol, indem es mit Chlor in Hexachlor-[1,3,5]-triketo-R-hexen übergeht. Das Triketon zerfällt mit Chlor und Wasser in Octochloracetylaceton, mit Methylalkohol in Dichlormalonsäuredimethylester und sym. Tetrachloraceton, mit Ammoniak in 3 Molecüle Dichloracetamid (B. 23, 1706):

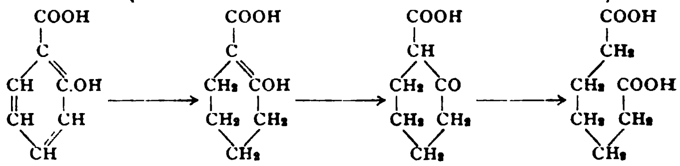
$$\begin{array}{c} CO_2CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CO_2CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} CCl_2H \\ | \\ CO \\ | \\ CCl_2H \end{array} \xleftarrow{2CH_3OH} \text{Phloroglucin} \longrightarrow \text{Hexachlor-[1,3,5]-triketo-R-hexylen} \longrightarrow \text{Octochlor-acetylaceton} + CO_2 \xrightarrow{3NH_3} 3\begin{array}{c} CONH_2 \\ | \\ CHCl_2 \end{array}$$

Dichlor-malonsre-ester; sym. Tetra-chlor-aceton; Phloro-glucin; Hexachlor-[1,3,5]-triketo-R-hexylen; Octochlor-acetylaceton; Dichlor-acetamid.

Bei den vier Beispielen findet die Aufspaltung zwischen einer CO-Gruppe und einer $CCl_2$-Gruppe eines Ketochlorides statt. Diese Reactionen hat Zincke zuerst in der Naphtalinreihe ausgebildet und sie zur Aufspaltung des einen Naphtalinkerns und zur Umwandlung von Naphtalin- in Indenabkömmlinge verwendet, später dehnte er sie auf die oben genannten Phenole und andere aromatische Verbindungen aus. In ähnlicher Weise führte Hantzsch die Spaltung des Phenols mit Chlor in alkalischer Lösung und seine Umwandlung in Cyclopentenderivate durch (B. 22, 1238).

3. **Aufspaltung durch Reduction in alkalischer Lösung.** Diese Aufspaltung zeigen I. die o-Phenolcarbonsäuren bei der Reduction mit Natrium in amylalkoholischer Lösung. Als Zwischenproducte der Reduction sind wahrscheinlich Tetrahydrosäuren und deren Umlagerungsproducte: hydroaromatische o-Ketoncarbonsäuren, anzunehmen. Die letzteren verwandeln sich unter Aufnahme von

Wasser in Pimelinsäuren; Salicylsäure liefert fast quantitativ n-Pimelinsäure, o-, m- und p-Kresotinsäure, die drei isomeren Methylpimelinsäuren (Einhorn und Willstätter B 28, R. 744):




Mit demselben Erfolge ist diese Reaction auf die Naphtalin-o-oxycarbonsäuren (s. Naphtalinringspaltungen) übertragen worden.

II. Resorcin gibt bei der Reduction Dihydroresorcin, das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat n-Glutarsäure liefert (Merling A. 278, 32); bei mehrstündigem Erhitzen mit conc. Barytlösung auf 150—160° wird Dihydroresorcin unter $H_2O$-Aufnahme zu γ-Acetylbuttersäure gespalten (Vorländer B. 28, 2348):

```
      C(OH)               CO                 CO
     /    \\            /    \             /    \
   CH      CH        CH₂     CH₂        CH₂     CH₂
   ||      |   ———→   |       |   ———→   |
   CH      C(OH)     CH₂     CO         CH₂     COOH
     \\   //            \    /              \    /
       CH                CH₂                 CH₂
```

Die Reaction kann rückläufig gemacht werden (vgl. S. 38).

## I. Die einkernigen Benzolkohlenwasserstoffe.

**Benzol,** *Phen, Benzen* $C_6H_6$, F. + 5,4°, Kp.$_{760}$ 80,4°, ist der Grundkohlenwasserstoff der aromatischen Substanzen. Es entsteht bei der trockenen Destillation der Steinkohlen und findet sich daher im Steinkohlentheer, begleitet von einem ihm in den physikalischen Eigenschaften zum Verwechseln ähnlichen Körper, dem Thiophen (s. d.) $C_4H_4S$, und zahlreichen anderen Verbindungen. Reines Benzol entsteht beim Erhitzen von Benzoësäure oder Benzolpolycarbonsäuren mit Kalk. Synthetisch entsteht das Benzol aus Acetylen beim Erhitzen auf hohe Temperatur (Berthelot, 1870).

Man stellt das Benzol aus dem Steinkohlentheer durch Ausfractioniren dar und befreit es von Tiophen, dessen Vorhandensein sich mittelst der Indophenin- oder Phenanthrenchinonreaction (s. Thiophen) leicht feststellen lässt, durch wiederholtes Ausschütteln mit etwas conc. Schwefelsäure, Behandeln mit Aluminiumchlorid oder Erwärmen mit Chlorschwefel (B. 29, R. 1000, 1152; C. 1902 II, 737). Schliesslich reinigt man es, nachdem man es in einer Kältemischung zum Krystallisiren gebracht hat, durch Abpressen.

Geschichte (B. 23, 1271). Das Benzol wurde 1825 von Faraday im comprimirten Leuchtgas aus Oel entdeckt, 1834 von Mitscherlich durch Destillation von Benzoësäure mit Aetzkalk erhalten und 1845 von A W. Hofmann im Steinkohlentheer aufgefunden.

Eigenschaften. Das Benzol ist eine bewegliche, aetherisch riechende Flüssigkeit, $D_0$ 0,899, $D_{20}$ 0,8799. Es brennt mit leuchtender Flamme, mischt sich mit absol. Alkohol und Aether und löst sehr leicht Harze und Fette, ferner viele Kohlenstoffverbindungen, von denen manche mit Krystallbenzol (s. Triphenylmethan) zu krystallisiren vermögen. Auch Schwefel, Jod und Phosphor sind in Benzol löslich.

Verhalten und Umwandlungen. 1) Leitet man Benzol durch eine glühende Röhre, so geht es theilweise unter Abspaltung von Wasserstoff in Diphenyl $C_6H_5.C_6H_5$, Diphenylbenzole $C_6H_4(C_6H_5)_2$ u. a. über, zum Theil zerfällt es in Acetylen. 2) Bei der Oxydation von Benzol mit Braunstein und Schwefelsäure tritt etwas Benzoësäure auf, offenbar aus zunächst entstandenem Diphenyl herrührend (A. **221**, 234), und etwas o-Phtalsäure, aber das Benzol ist recht beständig gegen Oxydationsmittel. Durch Behandlung mit $ClO_3K$ und Schwefelsäure wird das Benzol indessen aufgespalten und geht in Trichlorphenomalsäure oder $\beta$-Trichloracetylacrylsäure über (S. 39). Leitet man Ozon längere Zeit durch Benzol, so wird eine weisse amorphe Masse erhalten, das sog. *Ozobenzol*, eine sehr explosive Substanz der Formel $C_6H_6O_6$, welche durch Wasser langsam zersetzt wird (B. **28**, R. 540, 1054). 3) Durch Erhitzen mit HJ-Säure auf 260—280° wird das Benzol grösstentheils unter Isomerisation in Methylpentamethylen (S. 12) umgewandelt; dagegen verbinden sich Benzol und Wasserstoff zu Hexahydrobenzol beim Ueberleiten über fein vertheiltes Nickel bei 180—200° (C. 1901 I, 817). 4) Chlor und Brom wirken sowohl substituirend als addirend auf Benzol ein (S. 46); über die Einwirkung von ClOH und $Cl_2O$ s. C. 1900 I, 849. 5) Salpetersäure führt es in Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$, 6) Schwefelsäure in Benzolsulfosäure $C_6H_5SO_3H$ über. Die beiden letzteren Verbindungen werden technisch in grossem Maassstabe hergestellt. Mit Hilfe von $Al_2Cl_6$ und Halogenalkylen kann man Alkylreste in Benzol einführen (vgl. Bildungsweise 4 der Benzolkohlenwasserstoffe, S. 46). 7) Mit Aldehyden wird Benzol durch Schwefelsäure zu höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen condensirt (s. Diphenylmethan und -aethan).

## Der Steinkohlentheer.

Wie das Benzol, so bilden sich zahlreiche Methylbenzole und viele höhere condensirte aromatische Kohlenwasserstoffe: *Naphtalin* $C_{10}H_8$, *Acenaphten* $C_{12}H_{10}$, *Fluoren* $C_{13}H_{10}$, *Anthracen* und *Phenanthren* $C_{14}H_{10}$, *Fluoranthen* $C_{15}H_{10}$, *Pyren* $C_{16}H_{10}$, *Chrysen* $C_{18}H_{12}$ u. a. m. bei der trockenen Destillation der Steinkohlen. Sie sind im sog. Steinkohlentheer enthalten, welcher in den Leuchtgasfabriken und den Kokereien in sehr bedeutenden Mengen gewonnen wird. Ausser dem Leuchtgas und dem Theer bildet sich bei der trockenen Destillation der Steinkohle das Ammoniakwasser, während der Koks in den Retorten zurückbleibt, um als kohlenstoffreicheres Brennmaterial wie die Steinkohle zu dienen.

Für die rasche, glänzende Entwickelung der aromatischen Chemie ist es von der grössten Bedeutung gewesen, dass im Stein-

kohlentheer die aromatischen Grundkohlenwasserstoffe der chemischen Forschung in jeder Menge von der Technik geliefert wurden. Denn während sich die Paraffine ihrer Eigenschaften halber als ungeeignet erwiesen, um von ihnen aus die aliphatischen Substanzen practisch aufzubauen, bilden die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit ihrer Fähigkeit zu den mannigfaltigsten Reactionen nicht nur die systematische, sondern auch die practische Grundlage für die Chemie der aromatischen Substanzen. Der Steinkohlentheer, welcher diese Kohlenwasserstoffe enthält, ist die unversiegliche Quelle zur Herstellung zahlloser aromatischer Verbindungen, von denen nicht wenige als Farbstoffe oder als Heilmittel die ausgedehnteste Verwendung gefunden haben.

Die Verarbeitung des Steinkohlentheers auf aromatische Kohlenwasserstoffe. Der Steinkohlentheer, welcher ausser den aromatischen Kohlenwasserstoffen noch Fettkohlenwasserstoffe, Thiophen und dessen methylirte Abkömmlinge, Phenole, Pyridinbasen und andere Verbindungen enthält, wird zunächst durch Destillation in drei oder vier Fractionen geschieden:

1. Leichtöl (3—5 pct.), spec. leichter als Wasser, siedet bis 150°.
2. Mittelöl (8—10 pct.), spec. ungefähr so schwer als Wasser, siedet von 150—210°.
3. Schweröl (8—10 pct.), spec. schwerer als Wasser, siedet von 210—270°.
4. Grünöl oder Anthracenöl (16—20 pct.), ist grün gefärbt und siedet von 270—400°.
5. Rückstand: Pech.

Für die Benzolkohlenwasserstoffe kommt nur das Leichtöl in Betracht, welches durch Waschen mit Schwefelsäure von Brandharzen, Olefinen, Pyridinbasen u. a. m., dann durch Waschen mit Natronlauge von Phenolen befreit wird. Hierauf unterwirft man es einer sorgfältigen fractionirten Destillation in Colonnenapparaten.

Im Steinkohlentheer kommen ausser Benzol folgende Benzolkohlenwasserstoffe vor: Toluol oder Methylbenzol, die drei isomeren Xylole oder Dimethylbenzole, Aethylbenzol, sowie das Vinylbenzol oder Styrol, die drei isomeren Trimethylbenzole: Mesitylen, Pseudocumol, Hemimellithol, ferner Durol oder Tetramethylbenzol. Aromatische Kohlenwasserstoffe finden sich ferner reichlich im Braunkohlentheer, in geringerer Menge im Holztheeröl, im Schiefertheeröl und im Erdöl.

Für das Verständniss der Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der trockenen Destillation der Steinkohlen kommt die Bildung derselben unter Entwickelung von Wasserstoff beim Durchleiten einfacher Fettkörper, wie

Methan, Alkohol, Aether u. a. m., durch glühende Röhren in Betracht (vgl. B. **29**, 2691). Man nennt derartige Reactionen *pyrogene Synthesen* oder *Pyrocondensationen*, bei denen besonders dem Acetylen und dem Allylen eine Hauptrolle zufallen dürfte. Wie aus Acetylen Benzol, so könnte aus Acetylen und Allylen Toluol, aus Benzol und Acetylen Naphtalin u. s. w. entstehen (A. **189**, 281; B. **10**, 853; **11**, 1213; **18**, 3032; **19**, 2513; **20**, 660). Zu derartigen Pyrocondensationen geben die glühenden Retortenwände, mit denen bei der Zersetzung der Steinkohle durch Hitze die flüchtigen Zersetzungsproducte in Berührung kommen, ausgiebige Gelegenheit. Andrerseits ist jedoch auch die Beschaffenheit des organischen Ausgangsmateriales als wesentlich zu berücksichtigen (B. **28**, 488).

## Alkylbenzole $C_nH_{2n-6}$.

An die Spitze der allgemeinen Bildungsweisen der Alkylbenzole — von denen sich die in dem vorhergehenden Abschnitt aufgezählten Methylbenzole im Steinkohlentheer finden — stellen wir die kernsynthetischen Reactionen (Bd. I).

1. Schon wiederholt wurde erwähnt, dass verschiedene symmetrische Trialkylbenzole durch Polymerisation von Alkylacetylenen mit Schwefelsäure erhalten wurden, ähnlich wie durch Polymerisation von Acetylen Benzol entsteht (S. 35).

$$\text{Allylen } 3CH_3.C{\equiv}CH \xrightarrow{SO_4H_2} C_6H_3[1,3,5](CH_3)_3 \text{ Mesitylen.}$$

Statt der Alkylacetylene kann man Ketone: Aceton, Aethylmethylketon mit Schwefelsäure behandeln (S. 35).

2. Weit allgemeiner ist die 1864 von Fittig entdeckte Reaction: Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge bromirter Benzolkohlenwasserstoffe mit Bromiden oder Jodiden der Alkyle in aetherischer Lösung (A. **129**, 369; **131**, 303; B. **21**, 3185):

$$C_6H_5Br + CH_3J + 2Na = C_6H_5.CH_3 + NaJ + NaBr$$

$$C_6H_4Br.C_2H_5 + C_2H_5J + 2Na = C_6H_4\langle{}^{C_2H_5}_{C_2H_5} + NaJ + NaBr.$$

Diese Reaction ist eine höchst werthvolle Verallgemeinerung der von Würtz herrührenden Synthese der Paraffine durch Einwirkung von Natrium auf Halogenalkyle (Bd. I).

Einige Tropfen Essigester befördern die Reaction, die um so glatter verläuft, je grösser das Moleculargewicht des Alkyljodides ist.

3. Der Synthese von Tetramethylmethan aus Acetonchlorid und Zinkmethyl (Bd. I) entspricht die Synthese des Isopropylbenzols aus Benzalchlorid und Zinkmethyl (B. **13**, 45) und des einen Amylbenzols aus Benzalchlorid und Zinkaethyl:

$$C_6H_5CHCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_6H_5CH(C_2H_5)_2 + ZnCl_2.$$

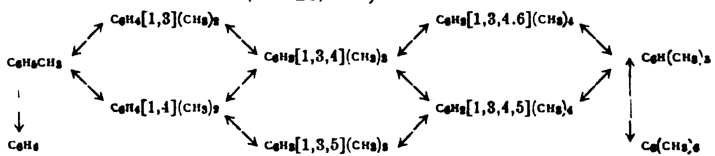
4. Ihrem Wesen nach beschränkt auf die aromatischen Verbindungen, aber dort von sehr allgemeiner Anwendbarkeit, ist die von Friedel und Crafts 1877 entdeckte sog. Aluminiumchloridsynthese, bestehend in der Einwirkung der Alkylhaloïde auf Benzolkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Aehnlich wirken Zinkchlorid und besonders Eisenchlorid (vgl. Nencki B. **32**, 2414). Das Aluminiumchlorid kann zuweilen durch eine Mischung von Sublimat und Aluminiumspähnen ersetzt werden (vgl. B. **35**, 868). Es entstehen hierbei wahrscheinlich zuerst aus den Alkylhaloïden metallorganische Verbindungen, die dann auf die Kohlenwasserstoffe einwirken (C. 1900 I, 756; B. **33**, 815). Es gelingt ohne Schwierigkeit, sämmtliche Wasserstoffatome des Benzols durch Methyl- oder Aethylgruppen zu ersetzen (B. **14**, 2624; **16**, 1745). Zuweilen wirkt $CS_2$ als Verdünnungsmittel günstig (A. **235**, 207; vgl. B. **29**, 2884):

$$CH_3Cl + C_6H_6 \xrightarrow{Al_2Cl_6} HCl + C_6H_5CH_3$$
$$2CH_3Cl + C_6H_6 \xrightarrow{Al_2Cl_6} 2HCl + C_6H_4(CH_3)_2$$
$$6CH_3Cl + C_6H_6 \xrightarrow{Al_2Cl_6} 6HCl + C_6(CH_3)_6.$$

In ähnlicher Weise reagiren mit den Benzolkohlenwasserstoffen sehr verschiedenartige Halogenverbindungen, wie Chloroform (s. Triphenylmethan) und die Säurechloride (s. Benzophenon und Acetophenon). Auch Aethylaether reagirt bei Gegenwart von $Al_2Cl_6$ auf Benzolkohlenwasserstoffe unter Bildung von polyaethylirten Benzolen (C. 1899 II, 755).

Abbaureactionen: 5. Merkwürdigerweise eignet sich das Aluminiumchlorid ebenso gut zum Abbau der Alkylbenzole als zum Aufbau. So werden sowohl bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid für sich, als auch besonders leicht beim Einleiten von HCl in das mit Aluminiumchlorid versetzte Polyalkylbenzol die Seitenketten als Chloralkyl abgespalten (A. **235**, 177). Unter den geeigneten Versuchsbedingungen gelingt es, mit Aluminiumchlorid die Seitenketten aus dem einen Molecül eines Kohlenwasserstoffs in ein anderes Molecül desselben Kohlenwasserstoffs zu übertragen. Dabei werden bestimmte Stellungen der Alkylgruppen sowohl bei dem Aufbau als dem Abbau mittelst Aluminiumchlorid bevorzugt, wie es das folgende Reactionsschema veranschaulicht (Anschütz und Immendorff, B. **18**, 657):




Nebenbei wird bei Butyl-, Amyl-benzolen u. s. w. leicht eine Isomerisation der Alkylradicale durch das Aluminiumchlorid bewirkt (C. 1899 I, 776).

Lässt man Brom bei Gegenwart von Aluminiumbromid auf polyalkylirte Benzole einwirken, so wird unter Bromirung der entstehenden Producte die längste Seitenkette abgespalten (C. 1899 I, 32).

6. In ähnlicher Weise wirkt conc. Schwefelsäure zersplitternd und aufbauend (s. Durol S. 52).

7. Trockene Destillation eines Gemenges der aromatischen Säuren mit Kalk oder Natronkalk; zur Beförderung der Wärmeleitung fügt man Eisenfeile hinzu. Hierbei werden unter Abspaltung aller Carboxyle die Stammkohlenwasserstoffe abgeschieden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Benzoësäure . . | $C_6H_5CO_2H \longrightarrow$ | $CO_2 + C_6H_6$ | Benzol. |
| Toluylsäuren | $CH_3C_6H_4CO_2H \longrightarrow$ | $CO_2 + C_6H_5CH_3$ | Toluol. |
| Phtalsäuren . . | $C_6H_4(CO_2H)_2 \longrightarrow$ | $2CO_2 + C_6H_6$ | Benzol. |

8., 9. und 10. Ersatz von anorganischen Resten in Substitutionsproducten von aromatischem Kohlenwasserstoff durch Wasserstoff.

8. Behandeln von Diazoverbindungen mit Alkohol oder alkalischer Zinnoxydullösung (B. **22**, 587). Für die Lösung von Constitutionsfragen gebührt dieser Reaction eine besondere Bedeutung. Man erhält die Diazoverbindungen aus Amidoverbindungen, diese aus Nitroverbindungen, den Einwirkungsproducten von Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe.

9. Behandeln von Sulfosäuren (s. d.) mit überhitztem Wasserdampf und Schwefelsäure, conc. Salzsäure oder Phosphorsäure bei 180°.

10. Erhitzen von sauerstoffhaltigen Derivaten, wie von Phenolen und Ketonen mit Zinkstaub (Baeyer, A. **140**, 295) oder HJ-Säure und Phosphor; es ist bemerkenswerth, dass hierbei z. B. Benzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_5$ leicht, dagegen Diphenylaether $C_6H_5.O.C_6H_5$ nicht reducirt wird.

11. Manche Alkylbenzole, wie Propyl- und Isopropylbenzol u. a. m. stellt man zweckmässig durch Reduction der entsprechenden Olefinbenzole, wie $C_6H_5CH:CHCH_3$, $C_6H_5C(CH_3):CH_2$, mit Na und Alkohol da (B. **36**, 621, 1628, 1632).

Eigenschaften. Die Benzolkohlenwasserstoffe sind meist flüchtige Flüssigkeiten, einige Polymethylbenzole: Durol, Penta- und Hexamethylbenzol, auch Hexaaethylbenzol, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Sie besitzen einen eigenartigen, nicht unangenehmen Geruch, sind in Wasser unlöslich, dagegen lösen sie sich in Alkohol und Aether. Sie sind selbst gute Lösungsmittel für viele organische Verbindungen, die aus diesen Lösungen meist durch Petrolaether ausgefällt werden können.

Verhalten und Umwandlungen. 1. Durch Reductionsmittel, besonders HJ-Säure, gehen die Alkylbenzole wie das Benzol selbst in hydrocyclische Kohlenwasserstoffe über, theilweise unter Isomerisation des sechsgliedrigen Ringes zu fünfgliedrigen.

2. Sehr wichtig ist das Verhalten der Alkylbenzole bei der Oxydation. Durch verdünnte Salpetersäure, Chromsäuremischung, Kaliumpermanganat oder Ferridcyankalium werden nämlich die Seitenketten der Benzolhomologen in $CO_2H$-Gruppen übergeführt. Die Zahl der entstandenen $CO_2H$-Gruppen und ihre Stellung zueinander gibt Auskunft über die Zahl und Stellung der Alkoholradicale in dem oxydirten Benzolkohlenwasserstoff. Durch vorsichtige Oxydation, besonders mit $MnO_4K$, gelingt es, bei längeren Seitenketten Zwischenproducte zu erhalten, indem die Oxydation

nach denselben Regeln erfolgt wie bei den Fettkörpern (vgl. Aromatische Carbonsäuren).

3. Chlor und Brom substituiren in der Kälte bei Gegenwart von Ueberträgern H-Atome des Benzolrestes, in der Wärme H-Atome der Seitenkette (s. Toluol u. S. 55).

4. Conc. Salpetersäure liefert Nitroverbindungen.

5. Conc. Schwefelsäure löst beim Erwärmen die Alkylbenzole zu Sulfosäuren, aus denen die Kohlenwasserstoffe wieder zurückgebildet werden können (vgl. Bildungsweise 9). Es beruht hierauf ein Verfahren zur Trennung der Benzole von den Grenzkohlenwasserstoffen, sowie zu ihrer Reindarstellung.

6. Mit Chromylchlorid $CrO_2Cl_2$ geben die homologen Benzole Verbindungen, aus denen durch Wasser aromatische Aldehyde und Ketone (s. diese) gebildet werden.

7. Beim Erhitzen von Toluol oder Xylolen mit Schwefel bilden sich Stilben $C_6H_5CH:CHC_6H_5$ oder methylirte Stilben bez. deren weitere Umwandlungsproducte (C. 1903 I, 502).

Isomerie. Von dem ersten Glied der Reihe, dem Toluol, ist der Theorie nach nur eine Modification denkbar und bekannt: die 6 Wasserstoffatome des Benzols sind gleichwerthig (S. 25).

Von dem Xylol oder Dimethylbenzol sind als von einem Disubstitutionsproduct drei Isomere denkbar (S. 26):

o-Xylol $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[2]CH_3\end{cases}$ m-Xylol $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[3]CH_3\end{cases}$ p-Xylol $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[4]CH_3\end{cases}$.

Isomer mit den drei bekannten Xylolen ist das Aethylbenzol $C_6H_5C_2H_5$.

Von der Formel $C_9H_{12}$ sind schon 8 Isomere denkbar, die sämmtlich bekannt sind: 1) 3 Trimethylbenzole, 2) 3 Aethylmethylbenzole, 3) 2 Propylbenzole: n-Propyl- und Isopropylbenzol.

Die Isomerieerscheinungen werden demnach bedingt durch die Stellung oder den Ort, die Zahl, die Homologie und Isomerie der Alkyle, die H substituirend in das Benzol eingetreten sind.

Constitution. Von den Synthesen der Alkylbenzole ist besonders die Fittig'sche Reaction (S. 45) zu Constitutionsschlüssen geeignet, weil bei ihr, soweit bekannt, keine intramolekularen Atomverschiebungen eintreten, also die Alkyle den Platz einnehmen, den vorher das Halogenatom einnahm. Ferner ist die Oxydation wichtig, um über Zahl und Stellung der Seitenketten zu entscheiden (s. oben).

Die nachfolgende Zusammenstellung umfasst die wichtigsten Alkylbenzole:

| Name | Formel | F. | Kp. | D. |
|---|---|---|---|---|
| **Toluol** . . . . . . . | $C_6H_5CH_3$ . . . . . | — | 110,3° | 0,8708 (13,1 4°) |
| Xylole, Dimethylbenzole | $C_6H_4(CH_3)_2$ . . . . | | | |
| o-Xylol . . . . . . | . . . . . . . . . . | —28° | 142° | 0,8932 (0°) |
| m-Xylol, **Isoxylol** . . | . . . . . . . . . . | —54° | 139° | 0,8812 (0°) |
| p-Xylol . . . . . . | . . . . . . . . . . | +15° | 138° | 0,8801 (0°) |
| Aethylbenzol . . . . . | $C_6H_5CH_2CH_3$ . . . | — | 136° | 0,8832 (0°) |
| Trimethylbenzole . . . | $C_6H_3(CH_3)_3$ . . . . | | | |
| [1,2,3] = Hemimellithol | . . . . . . . . . . | — | 175° | — |
| [1,2,4] = **Pseudocumol** | . . . . . . . . . . | — | 170° | — |
| [1,3,5] = **Mesitylen** . | . . . . . . . . . . | — | 164,5° | 0,8694 (9,8 4°) |
| Methylaethylbenzole . . | $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ . | | | |
| o- oder [1,2]- . . . | . . . . . . . . . . | — | 159° | 0,8731 (16°) |
| m- oder [1,3]- . . . | . . . . . . . . . . | — | 159° | 0,8690 (20°) |
| p- oder [1,4]- . . . | . . . . . . . . . . | — | 162° | 0,8652 (21°) |
| n-Propylbenzol . . . . | $C_6H_5CH_2CH_2CH_3$ . | — | 158,5° | 0,8810 (0°) |
| Isopropylbenzol, **Cumol** | $C_6H_5CH(CH_3)_2$ . . | — | 153° | 0,8798 (0°) |
| Tetramethylbenzol . . | $C_6H_2(CH_3)_4$ . . . . | | | |
| [1,2,3,4] = Prehnitol . | . . . . . . . . . . | —4° | 204° | — |
| [1,2,3,5] = Isodurol . | . . . . . . . . . . | — | 196° | 0,8961 (0 4°) |
| [1,2,4,5] = Durol . . | . . . . . . . . . . | 79° | 190° | — |
| Methylisopropylbenzole | $C_6H_4(CH_3)[CH(CH_3)_2]$ | | | |
| [1,4] = **Cymol** . . . | . . . . . . . . . . | — | 175° | 0,8723 (0°) |
| [1,2] . . . . . . . | . . . . . . . . . . | — | 157° | 0,8582 (18°) |
| [1,3] . . . . . . . | . . . . . . . . . . | — | 175° | 0,865 |
| Pentamethylbenzol . . | $C_6H(CH_3)_5$ . . . . | 53° | 230° | — |
| Hexamethylbenzol . . | $C_6(CH_3)_6$ . . . . . | 164° | 264° | — |
| Pentaaethylbenzol . . . | $C_6H(C_2H_5)_5$ . . . . | — | 277° | 0,8985 (19°) |
| Hexaaethylbenzol . . . | $C_6(C_2H_5)_6$ . . . . | 129° | 298° | — |

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass die Stellungsisomeren derselben Formel, also z. B. die drei Xylole, nahe beieinander liegende Kochpunkte haben. Bei den Dimethylbenzolen siedet die o-Verbindung am höchsten, dann kommt die Metaverbindung, hierauf die p-Verbindung; dagegen schmilzt die p-Verbindung am höchsten. Von den Tetramethylbenzolen ist das Durol bei gewöhnlicher Temperatur fest, ebenso Pentamethyl- Hexamethyl- und Hexaaethylbenzol.

Durch Eintritt einer Methylgruppe steigt bei den Methylbenzolen der Kochpunkt um etwa 24—30°: vgl. Toluol, Xylole, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylbenzol. Durch Eintritt von $CH_3$ in die Seitenkette steigt der Kochpunkt um etwa 24°: vgl. Toluol, Aethylbenzol, n-Propylbenzol.

**Toluol** $C_6H_5CH_3$, so genannt, weil es bei der trockenen Destillation des Tolubalsams entsteht, findet sich im Steinkohlentheer, begleitet von Thiotolen oder Methylthiophen (s. d.), und

ist wie das Benzol für die Technik sehr werthvoll. Es entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen:

1. Aus Brombenzol, Jodmethyl und Natrium.
2. Aus Benzol, Chlormethyl und Aluminiumchlorid.
3. Aus den Polymethylbenzolen und Aluminiumchlorid.
4. Aus den drei Toluylsäuren und den Methylpolycarbonsäuren durch Destillation mit Kalk u. s. w.

Durch Reduction geht das Toluol in *Hexahydrotoluol*, durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure in Benzoësäure, mit Chromylchlorid $CrO_2Cl_2$ und Wasser in Benzaldehyd über. Beim Nitriren liefert es o- und p-Nitrotoluol, beim Sulfuriren viel p-Toluolsulfosäure neben weniger o-Säure.

Hervorzuheben ist die Einwirkung von Chlor auf Toluol. In der Siedehitze wird ausschliesslich Wasserstoff der Seitenkette substituirt und es entstehen:

Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$,
Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$,
Benzotrichlorid $C_6H_5CCl_3$.

In der Kälte entstehen dagegen o- und p-Chlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$. Bei Gegenwart von Jod und $SbCl_5$ tritt das Chlor auch in der Siedehitze nur in den Kern ein (Beilstein und Geitner, A. **139**, 311). Dagegen erleichtert etwas $PCl_5$ den Eintritt des Chlors in die Seitenkette (A. **272**, 150). Dieselbe Wirkung hat das Sonnenlicht.

Kohlenwasserstoffe $C_8H_{10}$. Mit den drei Dimethylbenzolen ist das Aethylbenzol isomer. Von den drei im Steinkohlentheer vorkommenden Xylolen ist das Iso- oder m-Xylol in grösster Menge vorhanden und technisch wichtig.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure werden o- und p-Xylol zu o- und p-Toluylsäure, diese schliesslich zu o- und p-Phtalsäure oxydirt. Metaxylol wird schwerer angegriffen. $MnO_4K$ oxydirt die drei Xylole ebenfalls zu den entsprechenden Toluylsäuren und diese zu den entsprechenden Phtalsäuren. Gewöhnliche Schwefelsäure löst das o- und m-Xylol zu Xylolsulfosäuren, deren Salze und Sulfamide sich trennen lassen (B. **10**, 1013; **14**, 2625). Beim Destilliren von Rohxylol mit Wasserdampf geht p-Xylol zuerst über.

o-**Xylol**, entsteht auch aus o-Bromtoluol, $CH_3J$ und Natrium, mit $MnO_4K$ oxydirt geht es in Phtalsäure über, von Chromsäure wird es wie viele o-Diderivate verbrannt zu $CO_2$ und $H_2O$.

m-**Xylol** und **Isoxylol**. Theoretisch wichtig ist die Entstehung des m-Xylols aus Mesitylensäure beim Erhitzen mit Kalk. Durch diese Reaction ist das m-Xylol mit dem Mesitylen genetisch verknüpft, bei dem sich die [1,3,5]-Stellung der drei Methylgruppen nachweisen lässt. Damit ist für die durch Oxydation des m-Xylols entstehende Toluylsäure und Phtalsäure die m-Stellung erwiesen (S. 30.)

$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]CH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]CH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]CO_2H\end{cases}$

Mesitylen   Mesitylensäure   Isoxylol   m-Toluylsäure   Isophtalsäure.

p-**Xylol** entsteht auch durch Destillation von Campher mit $ZnCl_2$, ferner aus p-Bromtoluol und p-Dibrombenzol, $CH_3J$ und Na (B. **10**, 1355). Es liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure zunächst p-Toluylsäure, dann Terephtalsäure, mit $CrO_3$ sofort Terephtalsäure. Es löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer gut krystallisirenden Sulfosäure.

**Aethylbenzol** $C_6H_5CH_2CH_3$, kommt ebenfalls im Steinkohlentheer vor (B. **24**, 1955). Es entsteht aus Brombenzol, Aethylbromid und Natrium, Benzol, Aethylbromid und $Al_2Cl_6$ (B. **22**, 2662), sowie durch Reduction von Styrol $C_6H_5.CH{=}CH_2$. Durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäure wird es zu Benzoësäure oxydirt; durch $CrO_2Cl_2$ entsteht Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$.

Kohlenwasserstoffe $C_9H_{12}$. Die Isomerie der 8 Verbindungen dieser Formel: 3 Trimethylbenzole, 3 Methylaethylbenzole und 2 Propylbenzole ist bereits erörtert (S. 48). Die physikalischen Constanten der 8 Kohlenwasserstoffe finden sich in der Zusammenstellung (S. 49).

**Mesitylen**, *symmetrisches Trimethylbenzol*, kommt im Steinkohlentheer, sowie in gewissen Naphtafractionen (C. 1901 I, 1002) vor und entsteht, wie mehrfach erwähnt wurde, aus Aceton (Kane, 1837) oder Allylen mit conc. Schwefelsäure (S. 35; vgl. B. **29**, 958, 2884). Der Beweis seiner symmetrischen Structur (S. 30) ist von grundlegender Bedeutung für die Ortsbestimmung der Benzolsubstitutionsproducte. Mit verdünnter Salpetersäure geht das Mesitylen in Mesitylensäure, Mesidinsäure oder Uvitinsäure und Trimesinsäure über:

$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]CO_2H\\ [5]CH_3\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\ [3]CO_2H\\ [5]CO_2H\end{cases}$

Mesitylen   Mesitylensäure   Uvitinsäure   Trimesinsäure.

**Pseudocumol**, [1,3,4]-*Trimethylbenzol*, ist ebenfalls im Steinkohlentheer enthalten. Man trennt es vom Mesitylen mittelst der schwerer löslichen Sulfosäure (B. **9**, 258) und stellt es aus dieser wieder dar (S. 47). Es entsteht aus Brom-p-xylol und 4-Brom-m-xylol, was seine Constitution beweist.

**Hemimellithol** = [1,2,3]-*Trimethylbenzol*, kommt im Steinkohlentheer vor (B. **19**, 2517), entsteht aus Isodurylsäure $C_6H_2(CH_3)_3CO_2H$ und aus 2-Brom-m-xylol mit $CH_3J$ und Na.

Die drei Aethyltoluole wurden aus den drei Bromtoluolen mit Halogenaethyl und Na erhalten.

p-**Aethyltoluol**, F. 162°, ist auch aus p-Methylstyrol durch Reduction dargestellt worden (B. **28**, 2648; **36**, 1637).

n-**Propylbenzol** entsteht aus Brombenzol, n-Propylbromid oder -jodid und Na, aus Benzylchlorid und Zinkaethyl, aus Benzol, n-Propylbromid und $Al_2Cl_6$ bei —2° (B. **24**, 768) und aus Propenylbenzol $C_6H_5CH : CHCH_3$ mit Na und Alkohol (B. **36**, 622).

**Isopropylbenzol**, *Cumol* $C_6H_5CH(CH_3)_2$, ist zuerst durch Destillation von Cuminsäure $(CH_3)_2CHC_6H_4CO_2H$ mit Kalk erhalten worden. Es entsteht synthetisch aus Benzalchlorid und $Zn(CH_3)_2$ und aus Benzol, Isopropylchlorid oder -bromid und $Al_2Cl_6$. Da beim Erwärmen n-Propylbromid durch $Al_2Cl_6$ in Isopropylbromid umgelagert wird, so entsteht bei der $Al_2Cl_6$-Synthese auch bei Anwendung von n-Propylbromid Isopropylbenzol, wenn man nicht in der Kälte arbeitet (s. o.). Am besten stellt man Cumol synthetisch dar durch Reduction von Isopropenylbenzol $C_6H_5C(CH_3):CH_2$ mit Na und Alkohol (B. **35**, 2640). Im Thierkörper wird Cumol zu Propylphenol oxydirt (B. **17**, 2551).

Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$ lässt die Theorie 22 Isomere vorraussehen.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_6H_2(CH_3)_4$ | $C_6H_3\begin{cases}C_2H_5\\(CH_3)_2\end{cases}$ | $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$ | $C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\end{cases}$ | $C_6H_5.C_4H_9$ |
| 3 Isomere | 6 Isomere | 3 Isomere | 6 Isomere | 4 Isomere. |

a) Tetramethylbenzole $C_6H_2(CH_3)_4$, die drei theoretisch möglichen sind bekannt.

**Durol** = [1,2,4,5]- oder *symm. Tetramethylbenzol* findet sich im Steinkohlentheer (B. **18**, 3034), entsteht aus 6-Brom-pseudocumol und aus 4,6-Dibrom-m-xylol mit $CH_3J$ und Na, aus Toluol und aus Pseudocumol mit $CH_3Cl$ und Aluminiumchlorid (B. **35**, 868), sowie auch aus Penta- und Hexamethylbenzol mit $Al_2Cl_6$. Durch Oxydation geht es in Durylsäure und Cumidinsäure $(CH_3)_2$ $C_6H_2(CO_2H)_2$ über, woraus sich seine symm. Constitution ergibt (B. **11**, **31**). Conc. Schwefelsäure verwandelt das Durol in Hexamethylbenzol und die Sulfosäuren von Prehnitol, Pseudocumol und Isoxylol, die mittelst ihrer Amide getrennt werden können. Aehnlich verhalten sich Pentamethyl- und Pentaaethylbenzol.

**Isodurol** = [1,2,3,5]- oder *unsymm. Tetramethylbenzol* entsteht aus Brommesitylen, $CH_3J$ und Na (B. **27**, 3441), woraus seine Constitution folgt; ferner aus Campher mit $ZnCl_2$ oder Jod (B. **16**, 2259). Durch Oxydation liefert es 3-Isodurylsäure (B. **15**, 1853) und schliesslich Mellophansäure.

**Prehnitol** = [1,2,3,4]- oder **v-Tetramethylbenzol** entsteht aus 2-Brompseudocumol und aus 2,4-Dibrom-m-xylol, $CH_3J$ und Na (B. **21**, 2821). Durch Oxydation geht es in Prehnitylsäure $C_6H_2(CH_3)_3.CO_2H$ (B. **19**, 1214) und Prehnitsäure $C_6H_2(CO_2H)_4$ über.

b) Dimethylaethylbenzole: [1,2,4]- Kp. $189^0$ und [1,3,4]- Kp. $184^0$, [1,4,3]- Kp. $185^0$, entstehen aus Campher mit $ZnCl_2$ oder Jod, sowie aus den entsprechenden Dimethylvinylbenzolen durch Reduction (B. **23**, 988, 2349; **36**, 1637), [1,3,5]-Kp. $185^0$, aus Aceton und Methylaethylketon mit $SO_4H_2$ (B. **18**, 666; **25**, 1533).

c) 3 Diaethylbenzole liefern bei der Oxydation zunächst Aethylbenzoësäuren, dann Phtalsäuren. p-**Diaethylbenzol,** Kp. $183^0$, ist auch aus p-Aethylstyrol durch Reduction gewonnen worden (B. **36**, 1633).

d) Methyl-n-propylbenzole: o- Kp. $181^0$, m- Kp. $177^0$, p- Kp. $183^0$, entstehen aus o-, m-, p-Bromtoluol, $C_3H_7J$ und Na (B. **24**, **443**, **1649**; **29**, R. 417).

e) Methyl-isopropylbenzole: Das wichtigste ist die p-Verbindung, das Cymol. m-Methylisopropylbenzol findet sich im

leichten Harzöl (A. **210**, 10). o-Methylisopropylbenzol ist aus o-Bromcumol mit Na und Jodmethyl dargestellt worden (B. **34**, 1950).

**Cymol** = [1,4]-*Methylisopropylbenzol* (s. Tabelle S. 49) findet sich im römischen Kümmelöl aus den Samen von *Cuminum Cyminum* neben Cuminaldehyd, im Oel aus den Samen des Wasserschierlings *Cicuta virosa*, im Oel von *Ptychotis ajowan*, im Thymianöl und im Eucalyptusöl von *Eucalyptus globulus*. Es entsteht: aus Thymol, Carvacrol $C_6H_3(OH)(CH_3)CH(CH_3)_2$, Campher mit $P_2S_5$ (B. **16**, 791, 2259) oder $P_2O_5$ (A. **172**, 307); aus Terpentinöl und anderen Terpenen unter Entziehung von 2H durch $SO_4H_2$ oder Jod. Bemerkenswerth ist die Bildung von Cymol beim Kochen von Cuminalkohol $(CH_3)_2CH.C_6H_4CH_2OH$ mit Zinkstaub, und aus Geranial (S. 37). Synthetisch entsteht das Cymol aus p-Bromisopropylbenzol $CH_3J$ und Na, wodurch seine Constitution festgestellt ist (Widman, B. **24**, 439, 970, 1362). Das Cymol besitzt einen angenehmen Geruch. Characteristisch ist das in glänzenden Blättchen krystallisirende cymolsulfosaure Baryum $(C_{10}H_{13}SO)_{23}$ $Ba + 3H_2O$.

Durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäuremischung wird Cymol zu Paratoluylsäure $C_6H_4(CH_3)CO_2H$ und Terephtalsäure, im Thierorganismus aber, oder beim Schütteln mit Natronlauge und Luft zu Cuminsäure $C_6H_4(C_3H_7).CO_2H$ oxydirt. Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Cymol entsteht p-Tolylmethylketon (B. **19**, 588; **20**, R. 373).

f) Butylbenzole: n-**Butylbenzol**, Kp. 180°. **Isobutylbenzol**, Kp. 167°. **Sec. Butylbenzol**, Kp. 174°, entsteht auch aus sec. Butenylbenzol $C_6H_5C(CH_3):CHCH_3$ durch Reduction (C. 1900 I, 591; B. **35**, 2642). **Tert. Butylbenzol**, Kp. 167°. Letzteres wird von Brom im Sonnenlicht und in der Kälte nicht angegriffen (B. **23**, 2412; **27**, 1610).

Höhere Homologe des Toluols. Von diesen seien die folgenden erwähnt:

Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$. **Pentamethylbenzol** (s. Tabelle S. 49) entsteht neben Hexamethylbenzol aus Toluol, Xylol, Mesitylen, $CH_3Cl$ und $Al_2Cl_6$ (B. **20**, 896). Verhalten gegen conc. $SO_4H_2$ s. Durol (S. 52).

[1,3,5]-**Diaethylmethylbenzol**, Kp. 200°, aus einem Gemisch von Aceton und Methylaethylketon mit Schwefelsäure. [1,2,4,5]-**Trimethylaethylbenzol**, Aethylpseudocumol, Kp. 207° (B. **25**, 1530; **36**, 1641). **Aethylmesitylen**, Kp. 208° (B. **29**, 2459; **36**, 1642). [1,3]-**Methyl-tert.-butylbenzol**, Kp. 185—187°, kommt vor in der Harzessenz, dem Destillationsproduct des Fichtenharzes, entsteht aus Toluol, Isobutylbromid und $Al_2Cl_6$. Sein Trinitroderivat bildet den künstlichen Moschus (B. **27**, 1606). Das isomere p-tert.-**Butyltoluol**, Kp. 190°, wird aus Toluol und Isobutylalkohol mit rauch. Schwefelsäure gewonnen (C. 1898 I, 450). **Amylbenzole** s. C. 1899 I, 776; B. **35**, 2644.

Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$. **Hexamethylbenzol** (s. Tabelle S. 49) entsteht durch Polymerisation von Crotonylen mit $SO_4H_2$, durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol auf

300°; fernere Bildungsweise vgl. Durol und Pentamethylbenzol. In Schwefelsäure ist es unlöslich, da es keine Sulfosäure zu bilden vermag. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Benzolhexacarbonsäure $C_6(CO_2H)_6$ *(Mellithsäure)* oxydirt.

p-Di-n-propylbenzol, Kp. 219°, aus p-Dibrombenzol, und p-n-**Propylisopropylbenzol**, Kp. 212°, aus Cumylchlorid $ClCH_2.C_6H_4CH(CH_3)_2$ mit $Zn(C_2H_5)_2$, liefern bei der Oxydation mit Salpetersäure beide n-Propylbenzoesäure, isomer mit Cuminsäure. **Propylmesitylen**, Kp. 221° (B. **29**, 2459). [1,3,5]-**Triaethylbenzol**, Kp. 218°, aus Aethylmethylketon mit Schwefelsäure; aus Benzol, Chloraethyl und $Al_2Cl_6$ bildet sich neben dem sym. das as- oder [1,2,4]-**Triaethylbenzol**, Kp. 218°, welches von ersterem durch die grössere Beständigkeit seiner Sulfosäure gegen Phosphorsäure abgetrennt werden kann und auch aus Diaethylvinylbenzol durch Reduction gewonnen wird. (J. pr. Ch. [2] **65**, **394**; B. **36**, 1634). [1,2,3,4]-**Tetraaethylbenzol**, Kp. 251°. [1,2,4,5]-**Tetraaethylbenzol** F. +13°, Kp. 250° (B. **36**, 1635). **Pentaaethylbenzol** (s. Tabelle S. 49). **Hexaaethylbenzol** (s. Tabelle S. 49), aus $C_6H_6$, $C_2H_5Br$ oder Aether (s. o. S. 45) und $Al_2Cl_6$ (B. **16**, 1745; **21**, 2819). **Heptylbenzol** $C_6H_5CH(CH_3)CH_2CH_2C(CH_3)_2$ s. B. **35**, 2645.

Nach der Fittig'schen Methode (S. 45) wurden von Brombenzol und Bromtoluol aus folgende Mono- und Dialkylbenzole mit langer Seitenkette erhalten: n-**Octylbenzol**, Kp. 262°. **Cetylbenzol** $C_6H_5.C_{16}H_{33}$, F. 27°, Kp.$_{15}$ 230°. o-**Methylcetylbenzol**, F. 8—9°, Kp.$_{15}$ 239°. m-**Methylcetylbenzol**, F. 10—12°, Kp.$_{15}$ 237°. p-**Methylcetylbenzol**, F. 27°, Kp.$_{15}$ 240°. **Octodecylbenzol**, F. 36°, Kp.$_{15}$ 249° (B. **21**, 3182).

## 2. Halogenderivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

### A. Halogensubstitutionsproducte des Benzols.

Als cyclisches Triolefin addirt das Benzol im Sonnenlicht 6 Atome Chlor oder Brom, um damit in *Benzolhexachlorid* und *Benzolhexabromid* überzugehen, Körper, die als Cyclohexanabkömmlinge später im Anschluss an das Hexahydrobenzol abgehandelt werden. Die am Benzolkern stehenden Wasserstoffatome werden aber auch sehr leicht durch Chlor und Brom substituirt, leichter als die Wasserstoffatome der Paraffine.

Eigenschaften und Verhalten. Die Halogenbenzole sind theils farblose Flüssigkeiten, theils farblose krystallisirte Verbindungen. Sie riechen schwach, aber nicht unangenehm. Sie lösen sich nicht in Wasser, leicht in den anderen Lösungsmitteln und sind unzersetzt flüchtig. Von den Dihalogenbenzolen sind die Paraverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur fest, sie schmelzen höher als die Ortho- und Metaverbindungen, kochen jedoch niedriger.

Auffallend ist die innige Bindung der Halogenatome an den Benzolkern, sie treten nicht oder nur ungemein schwierig mit Alkalilauge (B. **18**, 335; **20**, R. 712), nicht mit Ammoniak, Cyan-

kalium u. a. m. in Doppelzersetzung (vgl. dagegen die Halogenalkyle Bd. I), wohl aber wirken Metalle wie Magnesium und Natrium Halogenentziehend besonders auf die Brom- und Jodbenzole, ein Verhalten, das für die Synthese von homologen Benzolkohlenwasserstoffen sehr wichtig ist (S. 45). Eigenthümlich ist die Reactionsfähigkeit von Chlor-, Brom- und Jodbenzol mit Piperidin unter Bildung von *Phenylpiperidin*; auch längeres Erhitzen mit Dimethylamin führt schliesslich zum Dimethylanilin (B. **21**, 2279; C. 1898 II, 478; vgl. auch Nitrohalogenbenzole S. 67). Durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung oder durch Jodwasserstoffsäure (vgl. C. 1898 II, 422; J. pr. Ch. [2] **65**, 564) und Phosphor werden die Halogenbenzole zu Benzol reducirt.

**Fluorbenzole** entstehen aus Benzoldiazopiperididen durch Uebergiessen mit Flusssäure (Wallach, A, **235**, 258; **243**, 221):

$$C_6H_5N{=}N{-}NC_5H_{10} + 2HFl = C_6H_5Fl + N_2 + NH.C_5H_{10}.HFl.$$

Sie bilden sich aus den Benzoldiazoniumchloriden (s. u.) beim Zersetzen mit verd. wässerigen Flusssäurelösungen (C. 1898 I, 1224; 1900 I, 145).

**Fluorbenzol** $C_6H_5Fl$, Kp. 85⁰, $D._{20}^{4}$ 1,0236, wurde auch durch Erhitzen von Fluorbenzoësäure mit Salzsäure erhalten.

**p-Difluorbenzol**, $C_6H_4[1,4]Fl_2$, Kp. 88⁰, D. 1,11.

**Chlorbenzole.** Bildungsweisen. 1. Freies Chlor wirkt nur träge auf Benzol ein, man befördert die Einwirkung durch Jod, Molybdänchlorid $MoCl_5$, Ferrichlorid (vgl. C. 1899 II, 287) oder Aluminiumchlorid; auch mittelst $PbCl_4.2NH_4Cl$ kann man chloriren (C. 1903 I, 283, 570).

2. Durch Phosphorpentachlorid wird die Hydroxylgruppe der Phenole selbst schwierig durch Chlor ersetzt; leichter findet dieser Ersatz in den Nitrophenolen statt.

3. Ein sehr wichtiges Verfahren zur Darstellung von Chlorbenzolen und aromatischen Halogenderivaten überhaupt beruht in der Umwandlung sog. Diazoverbindungen, die man aus den Amidoverbindungen darstellt, den Reductionsproducten der Nitroverbindungen. Bei diesen Reactionen tritt keine Atomverschiebung ein, sondern das Chlor tritt bei der geeigneten Zersetzung der Diazoverbindung an dieselbe Stelle, an der vorher die Diazo-, die Amido- und die Nitrogruppe stand:

Benzoldiazoniumchlorid: $C_6H_5N_2Cl = C_6H_5Cl + N_2$.

Kennt man daher bei den Di- und Polysubstitutionsproducten die Constitution einer der in einander auf diese Weise übergehenden Verbindungen, so wird dadurch auch die Constitution der anderen bewiesen.

| Name | Formel | F. | Kp. | D. |
|---|---|---|---|---|
| Monochlorbenzol . . . . | $C_6H_5Cl$ | —45⁰ | 132⁰ | 1,128 (0⁰) |
| [1,2]-(o)-Dichlorbenzol . . . | $C_6H_4Cl_2$ | — | 179⁰ | |
| [1,3]-(m)-Dichlorbenzol . . | . . . | — | 172⁰ | |
| [1,4]-(p)-Dichlorbenzol . . . | . . . | +53⁰ | 172⁰ | |
| [1,2,3]-(v)-Trichlorbenzol . . | $C_6H_3Cl_3$ | 16⁰ | 218⁰ | |
| [1,2,4]-(as)-Trichlorbenzol . . | . . . | 63⁰ | 213⁰ | |
| [1,3,5]-(s)-Trichlorbenzol . . | . . . | 54⁰ | 208⁰ | |
| [1,2,3,4]-(v)-Tetrachlorbenzol . | $C_6H_2Cl_4$ | 46⁰ | 254⁰ | |
| [1,2,3,5]-(as)-Tetrachlorbenzol | . . . | 50⁰ | 246⁰ | |
| [1,2,4,5] (s)-Tetrachlorbenzol . | . . . | 137⁰ | 244⁰ | |
| Pentachlorbenzol . . . . . | $C_6HCl_5$ | 86⁰ | 276⁰ | |
| Hexachlorbenzol . . . . . | $C_6Cl_6$ | 226⁰ | 326⁰ | |

Bei dem Chloriren von Chlorbenzol entsteht vorzugsweise p-Dichlorbenzol und nur wenig o-Dichlorbenzol (B. **29**, R. 648). p-Dichlorbenzol wird auch aus p-Chinon (s. d.) mit Phosphorpentachlorid erhalten. Kennzeichnend für die **Dichlorbenzole** ist ihr Verhalten beim Nitriren:

o-Dichlorbenzol liefert [1,2]-Dichlor-4-nitrobenzol, F. 43⁰.
m-Dichlorbenzol ,, [1,3]-Dichlor-4-nitrobenzol, F. 32⁰.
p-Dichlorbenzol ,, [1,4]-Dichlor-3-nitrobenzol, F. 55⁰.

**Hexachlorbenzol,** Julin's Chlorkohlenstoff, ist auch bei der durchgreifenden Chlorirung vieler Alkylbenzole und anderer Benzolderivate (B. **29**, 875) erhalten worden. Es tritt ferner beim Leiten von $CHCl_3$ und von $C_2Cl_4$ durch eine glühende Röhre auf.

**Brombenzole** werden in ganz ähnlicher Weise wie die Chlorsubstitutionsproducte gewonnen, also 1. durch unmittelbare Substitution, vermittelt durch Bromüberträger, wie Aluminiumbromid (B **10**, 971) oder im Gemisch von Bromschwefel und Salpetersäure (B. **33**, 2883; C. 1901 II, 750); 2. aus Phenolen; 3. aus Diazoverbindungen (S. 55):

| Name | Formel | F. | Kp. | D |
|---|---|---|---|---|
| Monobrombenzol . . . . | $C_6H_5Br$ | —31⁰ | 155⁰ | 1,517 (0⁰) |
| [1,2]-(o)-Dibrombenzol . . . | $C_6H_4Br_2$ | — 1⁰ | 224⁰ | 2,003 (0⁰) |
| [1,3]-(m)-Dibrombenzol . . | . . . | + 1⁰ | 219⁰ | |
| [1,4]-(p)-Dibrombenzol . . . | . . . | 89⁰ | 219⁰ | |
| [1,2,3]-(v)-Tribrombenzol . . | $C_6H_3Br_3$ | 87⁰ | — | |
| [1,2,4]-(as)-Tribrombenzol . . | . . . | 44⁰ | 275⁰ | |
| [1,3,5]-(s)-Tribrombenzol . . | . . . | 119⁰ | 278⁰ | |
| [1,2,3,4]-(v)-Tetrabrombenzol . | $C_6H_2Br_4$ | — | — | |
| [1,2,3,5]-(as)-Tetrabrombenzol | . . . | 98⁰ | 329⁰ | |
| [1,2,4,5]-(s)-Tetrabrombenzol . | . . . | 175⁰ | — | (B. **28**, 191) |
| Pentabrombenzol . . . . | $C_6HBr_5$ | 160⁰ | — | (C. 1900 I, 809) |
| Hexabrombenzol . . . . | $C_6Br_6$ | üb. 315⁰ | — | |

Von den Dibrombenzolen entsteht beim Bromiren des Benzols in der Hitze hauptsächlich die p- und nur wenig der o-Verbindung (B. **10**, 1345).

Kennzeichnend für die Dibrombenzole ist, wie bei den Dichlorbenzolen das Verhalten beim Nitriren:

o-Dibrombenzol liefert [1,2]-Dibrom-4-nitrobenzol, F. 58°.
m-Dibrombenzol „ 1. [1,3]-Dibrom-4-nitrobenzol, F. 61°, Hauptprod.
2. [1,3]-Dibrom-2-nitrobenzol, F. 82°, Nebenprod.
p-Dibrombenzol „ [1,4]-Dibrom-2-nitrobenzol, F. 85°.

Die Entstehung der Tribrombenzole aus den drei Dibrombenzolen lehrte W. Körner zur Ableitung der Constitution der ersteren und letzteren verwerthen (S. 31). Das Hexabrombenzol entsteht auch durch Erhitzen von $CBr_4$ auf 300°.

**Chlorbrombenzole** s. C. 1899 I, 835; II, 959.

**Jodbenzole** werden 1. nach Kekulé durch Erhitzen (200°) von Benzol, Jod und Jodsäure erhalten. Die Einwirkung verläuft für Benzol nach der Gleichung (A. **187**, 161):

$$5C_6H_6 + 4J + JO_3H = 5C_6H_5J + 3H_2O.$$

2. Oder man behandelt Benzol mit einem Gemisch von Jodschwefel ($J_2S_2$) und Salpetersäure, welche auf ersteren dissocirend wirkt (B. **33**, 2875; C. 1901 II, 750).

3. Häufiger sind die Jodbenzole aus den entsprechenden Amidoverbindungen mit Hilfe der Diazoverbindungen bereitet worden S. 55).

4. Brombenzol kann man in Jodbenzol überführen, indem man es in aetherischer Lösung in Phenylmagnesiumbromid umwandelt und dieses mit Jod umsetzt (C. 1903 I, 318):

$$C_6H_5Br \xrightarrow{Mg} C_6H_5MgBr \xrightarrow{J_2} C_6H_5J + MgBrJ.$$

| Name | Formel | F. | Kp. |
|---|---|---|---|
| Jodbenzol . . . . . . | $C_6H_5J$ | —30° | 188° |
| [1,2]-(o)-Dijodbenzol . . . | $C_6H_4J_2$ | +27° | 286° |
| [1,3]-(m)-Dijodbenzol . . . | . . . | 40° | 285° |
| [1,4]-(p)-Dijodbenzol . . . | . . . | 129° | 285° |
| [1,2,3]-(v)-Trijodbenzol . . | $C_6H_3J_3$ | 86° | |
| [1,2,4]-(as)-Trijodbenzol . . | . . . | 77° | |
| [1,3,5]-(s)-Trijodbenzol . . | . . . | 180° | vgl. |
| [1,2,3,4]-(v)-Tetrajodbenzol . | $C_6H_2J_4$ | 114° | B. **34**, 3343. |
| [1,2,4,6]-(as)-Tetrajodbenzol . | . . . | 148° | C. 1901 II, 535. |
| [1,2,4,5]-(s)-Tetrajodbenzol . | . . . | 165° | |
| Pentajodbenzol . . . . | $C_6HJ_5$ | 172° | |

**Hexajodbenzol** $C_6J_6$ entsteht bei durchgreifender Jodirung von Benzolcarbonsäuren (Benzoësäure, Terephtalsäure) mit Jod und rauchender Schwefelsäure, bildet rothbraune Nadeln, die bei 140 bis 150° unter Zersetzung schmelzen (B. **29**, 1631).

Ueber Bromjodbenzole s. B. **29**, 1405; C. 1899 II, 371.

**1,3,5-Trijod-2,4,6-tribrombenzol** $C_6Br_3J_3$, F. 322° (C. 1898 II, 972).

**Jodidchloride. Jodosobenzol. Jodobenzol. Diphenyljodoniumhydroxyd.** Die Jodbenzole und ihre Homologen werden durch Einwirkung von Chlor oder leicht Chlor abgebenden Substanzen in Jodidchloride, z. B. Phenyljodidchlorid $C_6H_5JCl_2$ (Willgerodt, 1886) übergeführt, welche das Chlor an Jod gebunden enthalten, sich vom Jodtrichlorid $JCl_3$ ableiten. Die Bildung dieser eigenthümlichen Verbindungen kann zur Characterisirung von jodirten Benzolderivaten dienen.

Die Jodidchloride lassen sich leicht in Jodosobenzole z. B. $C_6H_5JO$ umwandeln, als deren Chloranhydride sie zu betrachten sind. Von Jodosobenzolen gelangt man durch Oxydation zu den Jodobenzolen z. B. $C_6H_5JO_2$. Aus Jodoso- und Jodobenzol endlich erhält man das stark basische Diphenyljodoniumhydroxyd.

**Phenyljodidchlorid** $C_6H_5JCl_2$, gelbe Nadeln, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Jodbenzol in Chloroform. Mit Wasser und Alkali oder anderen Basen geschüttelt liefert es Jodosobenzol:

$$C_6H_5JCl_2 + 2KOH = C_6H_5JO + 2KJ + H_2O.$$

**Jodosobenzol** $C_6H_5JO$ ist eine amorphe gegen 210° explodirende Substanz; beim Behandeln mit angesäuerter KJ-Lösung gibt es seinen Sauerstoff unter Abscheidung der äquivalenten Jodmenge ab:

$$C_6H_5JO + 2KJ + 2CH_3COOH = C_6H_5J + 2CH_3COOK + 2J + H_2O.$$

Es besitzt basischen Character und gibt Salze, die sich von dem hypothetischen Hydrat $C_6H_5J(OH)_2$ ableiten, wie $C_6H_5J(OOCCH_3)_2$; $C_6H_5JCl_2$ ist daher auch als salzsaures Jodosobenzol aufzufassen.

**Jodobenzol** $C_6H_5JO_2$ entsteht aus Jodosobenzol beim Erhitzen für sich oder Kochen mit Wasser:

$$2C_6H_5JO = C_6H_5J + C_6H_5JO_2,$$

ferner durch Oxydation von Jodosobenzol mit unterchloriger Säure, oder Behandeln von Phenyljodidchlorid mit Chlorkalklösung (B. **29**, 1567; vgl. B. **33**, 853). Es entsteht auch aus Jodbenzol direct durch Oxydation mit Kaliumpersulfat und conc. Schwefelsäure (Caro'sches Reagens; B. **33**, 533). Jodobenzol explodirt bei 227—230°, es zeigt das Verhalten eines Superoxyds.

Mit conc. Flusssäure liefert das Jodobenzol: **Benzoljodofluorid** $C_6H_5JOFl_2$, welches mit Wasser das Jodobenzol regenerirt (B. **34**, 2631).

**Diphenyljodoniumhydroxyd** $(C_6H_5)_2JOH$ ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Es entsteht beim Schütteln eines Gemenges von Jodoso- und Jodobenzol mit feuchtem Silberoxyd nach der Gleichung:

$$C_6H_5JO + C_6H_5JO_2 + AgOH = (C_6H_5)_2J.OH + JO_3Ag,$$

sein Jodid beim Kochen von Jodobenzol mit Jodkaliumlösung (B. **29**, 2008). Das Diphenyljodoniumhydroxyd reagirt stark alkalisch und bildet Salze; $(C_6H_5)_2J.J$, $(C_6H_5)_2JCl$, $(C_6H_5)_2J.NO_3$, welche an die Salze des Thalliums erinnern (vgl. Ammoniumverbindungen und Metallorganische Verbindungen Bd. I); Carbonat und Nitrat sind leicht löslich, Chlorid und Bromid bilden weisse Niederschläge. **Diphenyljodoniumjodid** $(C_6H_5)_2J.J$, ist mit dem Jodbenzol polymer. Es bildet gelbliche Nadeln, die sich in Alkohol schwer lösen und bei 175—176° schmelzen unter Bildung von Jodbenzol (V. Meyer, B. **27**, 1592; **28**, R. 80).

Es sind eine grössere Anzahl homologe und substituirte Jodidchloride, Jodoso- und Jodobenzole und Jodoniumhydroxyde dargestellt worden (vgl. z. B. C. **1900** I, 761; **1902** II, 1196; B. **34**, 3406, 3666 u. a. m.)

## B. Halogenabkömmlinge der Alkylbenzole.

Unter denselben Bedingungen, wie bei dem Benzol selbst, in der Kälte, bei Gegenwart von Jod, $MoCl_5$, $Fe_2Cl_6$, Bromschwefel und Salpetersäure (B. **33**, 2885) treten bei den Alkylbenzolen die Chlor- und Bromatome fast nur in den Benzolrest ein, es entstehen aromatische Substitutionsproducte; z. B. liefert Toluol:

$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_4Cl.CH_3 \longrightarrow C_6H_3Cl_2CH_3 \text{ u. s. w.}$$
$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_4BrCH_3 \longrightarrow C_6H_3Br_2CH_3 \text{ u. s. w.}$$

Dagegen wird beim Einleiten von Chlor und Brom in die siedenden Alkylbenzole fast nur Wasserstoff der Seitenkette ersetzt, es entstehen aliphatische Substitutionsproducte; z. B. liefert Toluol:

$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow \underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5CH_2Cl} \longrightarrow \underset{\text{Benzalchlorid}}{C_6H_5CHCl_2} \longrightarrow \underset{\text{Benzotrichlorid}}{C_6H_5CCl_3}$$

Verbindungen, die dem:

$$\underset{\text{Aethylchlorid}}{CH_3CH_2Cl} \longrightarrow \underset{\text{Aethylidenchlorid}}{CH_3CHCl_2} \longrightarrow \underset{\text{Methylchloroform}}{CH_3CCl_3}$$

entsprechen und im Anschluss an die zugehörigen sauerstoffhaltigen Verbindungen:

$$\underset{\text{Benzylalkohol}}{C_6H_5CH_2OH} \longrightarrow \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} \longrightarrow \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5CO_2H}$$

abgehandelt werden, in die man sie leicht umwandeln, und aus denen man sie mit Phosphorpentachlorid darstellen kann.

Im Sonnenlicht wirken Chlor und Brom bei den niederen Homologen auch in der Kälte auf die aliphatische Seitenkette substituirend (B. **20**, R. 530; vgl. B. **35**, 868). Isopropylbenzol wird durch Chlor in der Siedehitze in p-Chlorisopropylbenzol umgewandelt (B. **26**, R. 771). Auch $PCl_3$ greift in der Hitze die Alkyle der Alkylbenzole an. — Uebrigens wirkt hier wie bei vielen anderen Reactionen die Anwesenheit sonstiger Substituenten im Benzolkern zuweilen reactionshindernd (C. 1898 I, 376, 1019).

Die beiden anderen Methoden, die für die Gewinnung von Halogenabkömmlingen des Benzols in Betracht kommen: Einwirkung von Halogenphosphorverbindungen auf Oxybenzole und Umwandlung entsprechender Diazoverbindungen, liefern im Benzolrest halogensubstituirte Alkylbenzole. Natürlich kann sowohl im aromatischen als auch im aliphatischen Rest desselben Alkylbenzols eine Substitution stattfinden. Immer sind die in die Seitenkette eingetretenen Halogenatome reactionsfähig, tauschen sich leicht gegen Radicale aus, während die in den Benzolrest

eingetretenen Halogenatome sehr fest gebunden sind. Die aromatischen Monohalogenabkömmlinge der Alkylbenzole, besonders die Bromalkylbenzole, werden vielfach zum Aufbau höherer Alkylbenzole nach der von Fittig entdeckten Methode (S. 45) benutzt. Wichtig für die Erkenntniss der Constitution ist die Oxydation der Seitenketten zu Carboxylgruppen, wodurch man auch die in den Seitenketten etwa vorhandenen Halogenatome ermitteln kann (S. 48).

Mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung oder mit Jodwasserstoffsäure werden die Halogene durch Wasserstoff ersetzt.

Von den ungemein zahlreichen, hierher gehörigen aromatischen Halogensubstitutionsproducten der Alkylbenzole mögen zunächst als einfachste Vertreter die Monohalogentoluole zusammengestellt werden:

| Name | Formel | F. | Kp. |
|---|---|---|---|
| [1,4]-, p-Fluortoluol . | $CH_3[1]C_6H_4[4]Fl$ | — | 117° (C. 1898 II, 1224) |
| [1,2]-, o-Chlortoluol . | $CH_3[1]C_6H_4[2]Cl$ | —34° | 156° |
| [1,3]-, m-Chlortoluol . | $CH_3[1]C_6H_4[3]Cl$ | —48° | 150° |
| [1,4]-, p-Chlortoluol . | $CH_3[1]C_6H_4[4]Cl$ | + 7° | 163° |
| [1,2]-, o-Bromtoluol . | $CH_3[1]C_6H_4[2]Br$ | —26° | 181° |
| [1,3]-, m-Bromtoluol . | $CH_3[1]C_6H_4[3]Br$ | —40° | 183° |
| [1,4]-, p-Bromtoluol . | $CH_3[1]C_6H_4[4]Br$ | +28° | 184° |
| [1,2]-, o-Jodtoluol . . | $CH_3[1]C_6H_4[2]J$ | — | 204° |
| [1,3]-, m-Jodtoluol . | $CH_3[1]C_6H_4[3]J$ | — | 204° |
| [1,4]-, p-Jodtoluol . . | $CH_3[1]C_6H_4[4]J$ | 35° | 211° |

Das p-Fluortoluol ist nach denselben Methoden wie das Fluorbenzol dargestellt worden. Beim Chloriren und Bromiren von Toluol in der Kälte oder bei Gegenwart von Jod oder $Fe_2Cl_6$ entstehen Para- und Orthoverbindungen in nahezu gleich grossen Mengen. Man kann das p-Chlortoluol von der o-Verbindung durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 150° trennen, wodurch die o-Verbindung in eine Sulfosäure übergeht.

Rein gewinnt man die sämmtlichen Monochlor-, Monobrom- und Monojodtoluole durch Zersetzung der aus den drei Amidotoluolen oder Toluidinen erhaltenen Diazoverbindungen (S. 59). Leicht zugänglich sind o- und p-Chlortoluol aus den entsprechenden Toluidinen. Das m-Bromtoluol hat man auch so gewonnen, dass man Acet-p-toluidin bromirte zu m-Brom-acet-p-toluidin und hierauf die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzte (S. 47).

Das m-Chlortoluol ist auch aus dem 3-Methyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen, in das der Methylendiacetessigester sich leicht umwandeln lässt, dargestellt worden, indem man zunächst mit Phosphorpentachlorid Tetrahydro-m-dichlortoluol bereitete, das sich in HCl und Dihydro-m-chlortoluol spaltet. Brom entzieht diesem Körper 2 Wasserstoffatome, es entsteht m-Chlortoluol (B. 27, 3019):

```
CH3                    CH3                      CH3                      CH3
C═══CH──CO  →  C═══CH──CCl2  →  C═══CH──CCl  →  C═══CH──CCl
CH2─CH2─CH2     CH2─CH2─CH2        CH2──CH2──CH        CH═CH──CH
```

Geht man vom Aethylidendiacetessigester aus, so erhält man [1,3,5]-Chlor- m-xylol (B. **29**, 310); [1,3,6]-Chlorcymol ist in ähnlicher Weise aus dem Menthon oder Ketohexahydrocymol dargestellt worden (B. **29**, 314).

Die dem p-Jodtoluol entsprechende Jodoso- und Jodoverbindung ist bekannt (B. **26**, 358; **27**, 1903).

Für die Halogentoluole ist ihre Umwandlung in feste Nitrohalogentoluole und ihre Oxydation zu den Halogenbenzoësäuren von bekannter Constitution kennzeichnend. Chromsäure oxydirt die m- und p-Halogentoluole zu den entsprechenden Carbonsäuren, sie verbrennt dagegen die o-Halogentoluole vollständig. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, durch Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium werden alle drei Isomere, auch die Orthoverbindungen, in Carbonsäuren übergeführt.

*Aromatische Dihalogentoluole* mit gleichartigem Halogen sind 6 Isomere möglich. Die 6 isomeren Dichlortoluole sind bekannt (B. **29**, R. 867), sie sind isomer mit dem Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$ und den drei Chlorbenzylchloriden $ClC_6H_4CH_2Cl$. Ausführliches über die höheren Chlorirungsproducte des Toluols s. C. 1902 II, 1178 u. a. O. Auch die 6 isomeren Dibromtoluole sind sämmtlich dargestellt worden. Pentabromtoluol entsteht aus Suberan und Brom (S. 18).

Die nachstehende Zusammenstellung enthält die leicht zugänglichen Bromderivate von Polymethylbenzolen:

| Name | F. | Kp. |
|---|---|---|
| [1,2,4]-Brom-o-xylol | —2° | 214° |
| [1,3,4]-Brom-m-xylol | — | 203° |
| [1,4,2]-Brom-p-xylol | +9° | 200° |
| Tribromhemimellithol (S. 49) | 245° | — |
| [1,2,4,3]-Monobrompseudocumol (S. 49) | — | 237° |
| [1,2,4,3,6]-Dibrompseudocumol | 64° | 293° |
| Tribrom-pseudocumol | 224° | — |
| Monobrom-mesitylen (S. 49) | —1° | 225° |
| Dibrom-mesitylen | +60° | 285° |
| Tribrom-mesitylen | 224° | — |
| Monobrom-prehnitol (S. 49) | 30° | 265° |
| Dibrom-prehnitol | 210° | — |
| Monobrom-isodurol (S. 49) | — | 253° |
| Dibrom-isodurol | 209° | — |
| Monobrom-durol (S. 49) | 61° | 262° |
| Dibrom-durol | 199° | 317° |
| Brompentamethylbenzol | 160° | 289° |

Bemerkenswerth ist ferner, dass conc. Schwefelsäure auch Bromatome, ähnlich wie Alkylgruppen (S. 46) zu übertragen vermag; so wird durch conc. Schwefelsäure Monobromdurol zunächst in Dibromdurol und Durol umgewandelt (B. **25**, 1526).

Eine Anzahl jodirter Alkylbenzole sind analog dem Jodbenzol selber mittelst Jodschwefel und Salpetersäure dargestellt worden (vgl. B. **33**, 2875). — Ueber den Einfluss der Alkylgruppen auf die »Rückwärtssubstitution« des Jods in jodirten Benzolen (siehe J. pr. Ch. [2] **65**, 564).

## 3. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Benzolkohlenwasserstoffe,

in denen der stickstoffhaltige Rest durch Stickstoffbindung mit dem Benzolkern zusammenhängt.

Man kann diese Verbindungen nach der Zahl der in den Resten enthaltenen Stickstoffatome eintheilen. Die erste Klasse bilden die Verbindungen, deren stickstoffhaltige Gruppen nur ein Stickstoffatom enthalten. An die Spitze stellen wir die für die Benzolderivate überhaupt so characteristischen *Nitro*verbindungen, die stickstoffhaltigen Ausgangskörper zur Gewinnung der folgenden Gruppen. An sie reihen sich die *Amido*verbindungen, zu denen die Generatoren zahlreicher Theerfarbstoffe und therapeutisch wichtiger aromatischer Verbindungen gehören. Den Uebergang zwischen beiden Gruppen bilden die *Nitroso-* und die β-*Hydroxylamin*-verbindungen.

Die zweite Klasse bilden die Verbindungen, deren stickstoffhaltige Reste zwei und mehr mit einander verbundene Stickstoffatome enthalten. Zwei Stickstoffatome enthalten die *Nitroamine*, die *Nitroso*-β-*hydroxylamine*, die *Nitrosamine*, die *Azoxyverbindungen*, die *Hydrazine*, die *Diazo-* und die *Azoverbindungen*. Drei Stickstoffatome enthalten die *Nitrosohydrazine*, die *Diazoamidoverbindungen* und die *Azoimidoverbindungen*; vier Stickstoffatome die *Diazohydrazido-* oder *Buzylenverbindungen*, und die *Tetrazone*; fünf Stickstoffatome die *Disdiazoamidoverbindungen*; acht Stickstoffatome die *Bisdiazotetrazone* oder *Oktazone*.

Die Kenntniss einiger dieser Körperklassen ist auch für die Chemie der anorganischen Stickstoffverbindungen von der grössten Bedeutung geworden. Denken wir uns diese 19 Gruppen aromatischer Stickstoffverbindungen von den anorganischen Stickstoffverbindungen abgeleitet, deren Formel wir beim Ersatz der aromatischen Reste durch Wasserstoff erhalten, so kommen von den 19 Formeln nur sechs in freiem Zustande oder in Form anorganischer Verbindungen bekannten Körpern zu, sie sind in der nachfolgenden Uebersicht fett gedruckt:

1. *Nitro*verbindungen . . . . . . abgel. von **$H.NO_2$**
2. *Nitroso*verbindungen . . . . . . . » » H.NO
3. *β-Hydroxylamin*verbindungen . . . » » **H.NHOH**
4. *Amido*verbindungen . . . . . . . » » **$H.NH_2$**
5. *Nitroamine* . . . . . . . . . » » **$H.NH.NO_2$**
6. *Nitroso-β-hydroxylamine* . . . . . » » H.N(OH).NO
7. *Nitrosamine* . . . . . . . . . » » H.NH.NO
8. *Diazo*verbindungen . . . . . . . » » H.N=N.OH bez. H.NH.NO oder H.N(OH):N

9. *Azo*verbindungen . . . . . . . . abgel. von $H.N{=}N.H$

10. *Azoxy*verbindungen . . . . . . . » » $H.N\overset{O}{\text{——}}N.H$ (O an beide N gebunden)

11. *Hydrazine* . . . . . . . . . . » » $H.NH.NH_2$

12. *Nitrosohydrazine* . . . . . . . . » » $H.N(NO).NH_2$

13. *Diazoamido*verbindungen . . . . . » » $H.N{=}N.NH_2$

14. *Diazooxyamido*verbindungen . . . . » » $HN{=}N_NHOH$

15. *Diazoimido*verbindungen . . . . . » » $H.N\langle{}^{N}_{N}\rangle$ (mit : zwischen den beiden N)

16. *Diazohydrazo-* oder *Buzylen*verb. . . » » $H.N{=}N.NH.NH_2$

17. *Tetrazone* . . . . . . . . . . » » $H.NH.N{=}N.NH.H$

18. *Bisdiazoamido*verbindungen . . . . » » $H.N{=}N_NH_N{=}N.H.$

19. *Bisdiazotetrazone* oder *Oktazone* . . . » » $HN:N.NH\ N:N.NH.N:NH.$

Die ersten drei Gruppen werden in der vorstehenden Reihenfolge abgehandelt. An die β-Hydroxylamine (3) schliessen sich die Nitroso-β-hydroxylamine (6). Es folgen die Amidoverbindungen (4), die Nitrosamine (7), die Nitroamine (5), die Diazoverbindungen (8), die Diazoamido- (13), die Bisdiazoamido- (18), die Diazooxyamido- (14) und die Azoimidoverbindungen (15). Hieran reihen sich die Azoxy- (10) und Azoverbindungen (9). Den Schluss bilden die Hydrazine (11), die Nitrosohydrazine (12), die Tetrazone (17), Diazohydrazo- oder Buzylenverbindungen (16) und die Bisdiazotetrazone oder Oktazone (19). Für diese Anordnung sind die genetischen Beziehungen der einzelnen Körperklassen zueinander massgebend, die vor den rein systematischen den Vorrang beanspruchen.

### 1. Nitroderivate des Benzols und der Alkylbenzole.

Das Benzol und die Alkylbenzole, welche noch am Kern stehende Wasserstoffatome enthalten, geben bei der Einwirkung von Salpetersäure leicht Nitroderivate:

$$C_6H_6 + NO_2OH = C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

In diesen mehr oder weniger gelb gefärbten Verbindungen ist der Stickstoff der Nitrogruppe mit einem Kohlenstoffatom in unmittelbarer Bindung, wie im Nitromethan, denn es entstehen durch Reduction Amidoverbindungen:

$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

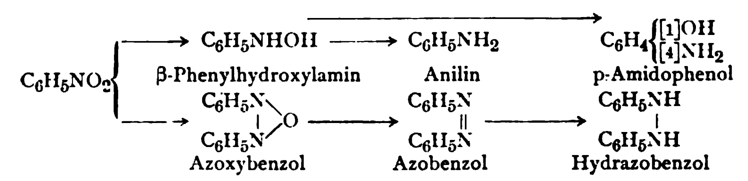
In dem vorhergehenden Abschnitt wurde mitgetheilt, dass man durch Chlor und Brom sämmtliche Wasserstoffatome des Benzols ersetzen kann. Anders ist es bei der Einführung der Nitrogruppen. Leicht treten die beiden ersten Nitrogruppen ein, schwer die dritte, und es ist nicht gelungen, mehr als drei Nitrogruppen direct in ein Benzolderivat einzuführen.

Energischer als Salpetersäure wirkt ein Gemenge von Salpetersäure (1 Th.) und Schwefelsäure (2 Th.), indem letztere Wasser entziehend wirkt; es entstehen hierbei meist Di- und Trinitroproducte. Eine gemässigtere Nitrirung erzielt man, wenn man die Substanz zuerst in Eisessig löst. Je mehr Alkylgruppen ein Benzolkohlenwasserstoff enthält, um so leichter ist er nitrirbar. Die Entstehung von Nitrophenolen bei der Nitrirung von Benzolkohlenwasserstoffen kann durch die Annahme einer Addition der Salpetersäure an doppelte Bindungen des Benzolringes und Abspaltung von salpetriger Säure einer- und Wasser andrerseits erklärt werden (B. **24**, R. 721). Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure tritt die Nitrogruppe bei Alkylbenzolen in die aliphatische Seitenkette. Die so entstehenden Verbindungen werden später im Anschluss an die entsprechenden Alkohole abgehandelt (B. **27**, R. 193; C. 1899 I, 1237).

Aus den aromatischen Aminen, die durch Reduction der Nitroverbindungen entstehen, kann man letztere wieder gewinnen durch Vermittelung der Diazoverbindungen, deren salpetrigsaure Salze mit Kupferoxydul Nitrokörper liefern. Auch durch directe Oxydation sind Nitroverbindungen aus Aminen erhalten worden, z. B. Nitrobenzol aus Anilin mit Kaliumpermanganat oder Sulfomonopersäure, wobei als Zwischenproducte β-Phenylhydroxylamin (S. 70) und Nitrosobenzol (S. 71) isolirt worden sind (B. **32**, 1675).

Eigenschaften und Verhalten. Die Nitrokohlenwasserstoffe lösen sich nur sehr wenig in Wasser, aber sie sind in concentrirter Salpetersäure löslich und werden aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Leicht lösen sie sich in Alkohol, Aether, Eisessig u. a. m. Die Nitroproducte zeigen meist einen höheren Schmelzpunkt als die entsprechenden Bromderivate.

Besonders wichtig ist die leichte Reductionsfähigkeit der Nitroverbindungen. Als Zwischenproducte der Reduction zu Amidoverbindungen hat man die β-Phenylhydroxylamine (S. 71) festgehalten. Wie zwei Ketonmolecüle bei der Reduction zu einem Pinakonmolecül zusammentreten, so vereinigen sich bei der Reduction mit alkoholischer Alkalilauge zwei Nitrobenzolmolecüle unter Sauerstoffabgabe zu Azoxybenzol, das leicht zu Azo- und Hydrazobenzol reducirt werden kann. Diese genetischen Beziehungen veranschaulicht das Schema:




Bei der electrolytischen Reduction in Schwefelsäure gelöster Nitrokörper entstehen neben den Amidokohlenwasserstoffen Amidophenole wahrscheinlich durch Umlagerung der unbeständigen β-Phenyl-

hydroxylamine (B. 29, R. 230); in salzsaurer Lösung bilden sich, vielleicht auf einem ähnlichen Wege, p-Chloraniline (B. 29, 1894).

Ueber electrolytische Reduction von Nitrokörpern vgl. auch C. 1901 I, 105, 149 u. a. O.

Die leichte Reducirbarkeit der Nitroverbindungen zu Körpern, von welchen viele vor allem in der Theerfarbenfabrikation die mannigfaltigste Verwendung finden, verschaffen ihnen die Bedeutung wichtiger und unentbehrlicher Zwischenproducte.

Durch Oxydation mit alkalischer Ferridcyankaliumlösung werden bes. die Polynitrobenzole leicht in Polynitrophenole umgewandelt. Nitrobenzol liefert beim Erwärmen mit gepulvertem Aetzkali o-Nitrophenol neben Azoxybenzol; ähnlich verhält sich m-Nitrotoluol, welches m-Nitro-o-kresol, und m-Dinitrobenzol, welches 2,4-Dinitrophenol gibt (B. 32, 3486; 34, 2444, C. 1901 I, 149).

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200—300° werden in manchen Polynitrokohlenwasserstoffen die Nitrogruppen durch Chlor ersetzt, theilweise tritt dann noch eine weitere Chlorirung ein (B. 29, R. 594).

**Nitrobenzole.** Die Schmelzpunkte und Kochpunkte der bekannten Nitrobenzole enthält die nachfolgende Zusammenstellung:

| Name | Formel | F. | Kp. |
|---|---|---|---|
| Nitrobenzol . . . . . | $C_6H_5NO_2$ | +3° | 209° (C. 1897 II, 547) |
| [1,2]-, o-Dinitrobenzol . | $C_6H_4(NO_2)_2$ | 116° | 319° (773 mm) |
| [1,3]-, m-Dinitrobenzol . | . . . . . | 90° | 303° (771 mm) |
| [1,4]-, p-Dinitrobenzol . | . . . . . | 172° | 299° (777 mm) |
| [1,2,4]-, as-Trinitrobenzol | $C_6H_3(NO_2)_3$ | 57° | — |
| [1,3,5]-, s-Trinitrobenzol . | . . . . . | 121° | — |
| [1,2,3,5]-Tetranitrobenzol . | $C_6H_2(NO_2)_4$ | 116° | — |

**Nitrobenzol** $C_6H_5NO_2$ wurde 1834 von Mitscherlich (Pogg. Ann. 31, 625) entdeckt bei der Behandlung von Benzol mit Salpetersäure. Es bildet sich auch bei der Oxydation von Anilin (S. 78). Technisch wird es in grossem Maassstabe dargestellt und meist auf Anilin und auf Azobenzol verarbeitet. Zur technischen Darstellung des Nitrobenzols lässt man unter Rühren ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure zu Benzol fliessen, das sich in gusseisernen Cylindern befindet (s. G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers).

Das Nitrobenzol ist eine schwach gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, $D_{20}$ 1,20, die ähnlich wie Benzaldehyd oder Bittermandelöl riecht, in verdünnter wässeriger Lösung süss schmeckt (B. 27, 1817) und giftig wirkt, besonders wenn der Dampf eingeathmet wird. Ausser in der Farbentechnik wird das Nitrobenzol auch in der Riechstofftechnik verwendet, um

Seifen den Geruch nach Bittermandelöl zu ertheilen *(unächtes Bittermandelöl, Mirbanöl)*. Im Laboratorium dient es manchmal als Lösungsmittel. Das Verhalten des Nitrobenzols bei der Reduction wurde oben bereits besprochen (S. 64); das technisch wichtigste Product derselben ist das Anilin (S. 77). Das Nitrobenzol dient bei verschiedenen wichtigen Reactionen als Oxydationsmittel (s. *Rosanilin* und *Chinolin*).

**Dinitrobenzole** $C_6H_4(NO_2)_2$: Kocht man Benzol längere Zeit mit rauchender Salpetersäure oder erwärmt kurze Zeit mit Salpetersäure und Schwefelsäure, so entsteht hauptsächlich m-Dinitrobenzol neben der in Alkohol leichter löslichen o- und p-Dinitroverbindung (B. **7**, 1372). Die Metaverbindung wird in der Farbstofftechnik zur Bereitung von m-*Phenylendiamin* verwendet.

Das p-Dinitrobenzol gewinnt man auch aus dem p-*Chinondioxim* (s. d.) durch Oxydation, das o-Dinitrobenzol aus den Rückständen von der m-Dinitrobenzolbereitung durch Lösen in dem zweifachen Gewicht kochender Salpetersäure und Eingiessen in das fünf- bis sechsfache Volum kalter Salpetersäure, wodurch sich das o-Dinitrobenzol in Krystallen abscheidet (B. **26**, 266).

Die Dinitrobenzole sind der halbseitigen Reduction fähig zu Nitroanilinen (s. d.), die den genetischen Zusammenhang der Phenylendiamine mit den Dibrombenzolen und den Benzoldicarbonsäuren oder Phtalsäuren vermitteln (S. 31).

**Ortho-dinitrobenzol** krystallisirt in Tafeln, liefert mit Natronlauge gekocht o-Nitrophenol, mit alkoholischem Ammoniak erhitzt o-Nitranilin; ähnlich verhalten sich andere aromatische o-Dinitroverbindungen.

**Meta-dinitrobenzol** bildet mit Ferridcyankalium und Natronlauge oder mit gepulvertem KOH erwärmt α- oder [1,OH,2,4]-Dinitrophenol und β- oder [1,OH,2,6]-Dinitrophenol (vgl. S. 65) Durch alkoholisches Cyankalium wird eine $NO_2$-Gruppe durch Aethoxyl ersetzt unter gleichzeitigem Eintritt einer Cyangruppe: es entsteht [2]-Nitro-[6]-aethoxybenzonitril (B. **17**, R. 19). Mit Alkalisulfit bildet es unter gleichzeitiger Reduction und Sulfurirung m-Nitranilin-p-sulfosäure (B. **29**, 2448).

**Para-dinitrobenzol**, farblose Nadeln.

m- und p-Dinitrobenzol liefern mit Naphtalin additionelle Verbindungen (B. **16**, 234). Durch Erhitzen der Dinitrobenzole mit Chlor oder Brom auf 200° werden die Nitrogruppen ganz oder theilweise durch Halogene ersetzt (B. **24**, 3749). Durch Erwärmen der Dinitrobenzole mit Natrium-methylat oder -aethylat wird eine Nitrogruppe durch die Methoxy- bez. Aethoxygruppe ersetzt (C. 1899 I, 1027).

**Trinitrobenzole**: [1,3,5]-, **s-Trinitrobenzol** entsteht aus m-Dinitrobenzol, sowie synthetisch beim Ansäuren von Nitromalonaldehydnatrium (B. **28**, 2597; C. 1899 II, 609), [1,2,4]-as-**Trinitrobenzol** aus p-Dinitrobenzol beim Erhitzen mit Salpetersäure und Pyroschwefelsäure auf 180°. Das s-Trinitrobenzol lässt sich zu Pikrinsäure oder [1,OH,2,4,6]-Trinitrophenol oxydiren; das s-Trinitrobenzol bildet mit Anilin, Naphtalin u. a. m. additionelle Verbindungen; ähnliche Verbindungen liefern auch m- und p-Dinitrobenzol, Trinitrotoluol u. a. m. (B. **18**, 2346; **16**, 234). Mit wässerigen Alkalien gibt das s-Trinitrobenzol orangerothe

Färbungen, welche vielleicht auf Bildung unbeständiger Salze beruhen; auch mit Natriumalkoholaten bildet es additionelle Verbindungen salzartiger Natur, die man auch strukturell auffassen kann, z. B. als Salze »chinol«artiger Nitronsäuren:

$$\begin{matrix}CH_3O \\ H\end{matrix}\!\!>\!\frac{NO_2 \quad H}{NO_2 \quad H}\!=\!N\!\!<\!\!\begin{matrix}O \\ ONa\end{matrix}$$

(vgl. »Chinole« und A. **323**, 219; C. 1903 I, 707). Beim Erwärmen mit Natriumalkoholatlösung wird eine Nitrogruppe des s-Trinitrobenzols durch die Alkoxylgruppe ersetzt (C. 1901 I, 1289).

as-**Tetranitrobenzol** $C_6H_2[1,2,3,5](NO_2)_4$, gelbe Nadeln, entsteht aus Dinitro-dinitrosobenzol (S. 71) durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure (B. **34**, 56).

**Nitrohalogenbenzole.** Bildungsweisen: 1. Beim Nitriren von Cl-, Br-, J-Benzol; es entstehen überwiegend p- neben o-Mononitrohalogenbenzolen. 2. Durch Behandeln der Nitrobenzole mit Brom oder Chlor; es wird bei Polynitroverbindungen leicht eine Nitrogruppe durch Halogen ersetzt. 3. Oder man verwandelt die Dinitrobenzole in Nitraniline und ersetzt die Amidogruppe mittelst der Diazoverbindungen durch Halogene. 4. Die Nitrophenole liefern mit $PCl_5$: Chlornitrobenzole.

Die Halogennitrobenzole vermitteln den Uebergang von den Dinitro-, Nitroamido-, Diamido- zu den Halogenamido- und Dihalogenbenzolen, sie sind daher für die Erkenntniss der Zusammengehörigkeit der verschiedenen Disubstitutionsproducte des Benzols besonders wichtig:

$$C_6H_4<^{NO_2}_{NO_2} \longrightarrow C_6H_4<^{NO_2}_{NH_2} \longrightarrow C_6H_4<^{NO_2}_{Br} \longrightarrow C_6H_4<^{NH_2}_{Br} \longrightarrow C_6H_4<^{Br}_{Br}.$$

Wenn Nitrogruppen in Ortho- oder Para-Stellung zu einem Halogenatom in den Benzolkern treten, so wird dieses Halogenatom gegen Alkalien, Ammoniak u. s. w. reactionsfähig wie in den Halogenalkylen (Bd. I), während eine Nitrogruppe in Meta-Stellung diesen Einfluss nicht ausübt (vgl. hierzu C. **1903** I, 571). Die Lockerung der Halogenbindung tritt umsomehr hervor je mehr Nitrogruppen in den Kern eintreten, so dass das 1,3,5,6-Trinitrochlorbenzol oder Pikrylchlorid (s. u.) den Character eines Säurechlorids hat.

Nachstehend sind die Schmelzpunkte der isomeren **Mononitro-chlor-, brom- und -jodbenzole** angegeben:

| | [1,2] | [1,3] | [1,4] | |
|---|---|---|---|---|
| $C_6H_4Cl(NO_2)$ | 32,5° | 44,4° | 83° | (C. 1898 II, 238; 1903 I, 208) |
| $C_6H_4Br(NO_2)$ | 41,5° | 56° | 126° | (B. **29**, 788) |
| $C_6H_4J(NO_2)$ | 49° | 33° | 171° | (B. **29**, 1880). |

Meta-chlornitrobenzol kommt in 2 phys. Modificationen vor: nach dem Schmelzen rasch abgekühlt schmilzt es schon bei 23,7°, nach kurzer Zeit verwandelt es sich in die bei 44,2° schmelzende stabile Modification.

Von den zahlreichen bekannt gewordenen Nitrohalogenbenzolen sei noch das in drei einander sehr ähnlichen Modificationen erhaltene [1,Cl,3,4]-**Dinitrochlorbenzol,** F. 36,3°, 37° und 38°, hervorgehoben (B. **9**, 760).

sym-**Dinitrochlorbenzol,** F. 59°, entsteht durch Chloriren von m-Dinitrobenzol, beim Erwärmen mit Natriumalkoholatlösung tauscht es nicht das Cl-Atom (s. o.), sondern eine $NO_2$-Gruppe gegen eine RO-Gruppe aus, einen Nitrochlorphenolaether bildend (C. 1900 I, 1115; 1901 I, 1289).

5*

[1,3,5,4,Cl]-**Trinitrochlorbenzol, Pikrylchlorid** $C_6H_2Cl(NO_2)_3$, F. 83°, aus Pikrinsäure mittelst $PCl_5$. Letzteres gibt mit wässerigem Ammoniak **Pikramid** $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_3$, beim Kochen mit Soda entsteht Pikrinsäure. **Pikrylbromid** $C_6H_2(NO_2)_3Br$, F. 123°, aus Bromdinitrobenzol mit Salpetersäure (C. **1903 I, 963**).

**Dinitrodichlorbenzole** und deren Umsetzungsproducte sind C. **1902 II**, 513; 1903 I, 503, 511 beschrieben; **Dinitrotrichlorbenzol** F. 130° s. B. **29**, R. 1155.

**Nitrotoluole.** [1,2]-, **o-Nitrotoluol** $CH_3[1]C_6H_4[2]NO_2$, F. 10,5°, Kp. 218°, und [1,4]-, **p-Nitrotoluol** $CH_3[1]C_6H_4[4]NO_2$, F. 54°, Kp. 230°, entstehen durch Nitriren von Toluol, sie werden durch fractionirte Destillation getrennt und liefern reducirt die technisch wichtigen Toluidine. Nitrirt man bei —55°, so entsteht 5,5 mal so viel p- als o-Nitrotoluol (B. **26**, R. 362), auch bei höherer Temperatur wird mit rauchender Salpetersäure vorherrschend p-Nitrotoluol erhalten, während Salpeterschwefelsäure bei niederer Temperatur gegen 66 pct. o-Nitrotoluol liefert.

Bei weiterer Nitrirung von o- und p-Nitrotoluol entstehen: [2,4]-**Dinitrotoluol**, F. 70°, [2,5]-**Dinitrotoluol**, F. 48°, (B. **21**, 433; **22**, 2679) und [2,4,6]-**Trinitrotoluol**, F. 82°.

Merkwürdig ist die Umwandlung von o-Nitrotoluol durch Erhitzen mit Alkalilauge in *Anthranilsäure*:

$$C_6H_4(NO_2)CH_3 + KOH = C_6H_4(NH_2)CO_2K + H_2O;$$

ähnlich entsteht aus o-Nitrotoluolsulfosäure: *Anthranilsulfosäure* (C. **1903 I, 371**) und beim Erhitzen von o-Nitrotoluol mit Brom auf 170°: *Dibromanthranilsäure*.

[1,3]-, **m-Nitrotoluol** $CH_3[1]C_6H_4[3]NO_2$, F. 16°, Kp. 230°, entsteht, wenn man Acet-p-toluidin $CH_3[1]C_6H_4[4]NHCOCH_3$ nitrirt und die Amidgruppe durch Wasserstoff ersetzt (B. **22**, 831). Bei weiterer Nitrirung von m-Nitrotoluol entsteht [3,4]-**Dinitrotoluol**, F. 61°, und [3,5]-**Dinitrotoluol**, F. 92° (B. **27**, 2209).

**Nitroproducte anderer Alkylbenzole.** Bei der Leichtigkeit, mit der die aromatischen Nitroverbindungen entstehen, eignen sich viele zur Erkennung und zum Nachweis ihrer Grundkohlenwasserstoffe. Einige derselben werden im Nachfolgenden zusammengestellt:

[4]-**Nitro-o-xylol** $NO_2[4]C_6H_3[1,2](CH_3)_2$, F. 29° (B. **17**, 160; **18**, 2670). 4,5- und 4,6-**Dinitro-o-xylol**, F. 116° und 76° (B. **35**, 628).

[2,4]-**Dinitro-m-xylol**, F. 82°. [2,6]-**Dinitro-m-xylol**, F. 93°. [2,4,6]-**Trinitro-m-xylol**, F. 182° (B. **17**, 2424).

[2]-**Nitro-p-xylol**, Kp. 239° (B. **18**, 2680). [2,6]-**Dinitro-p-xylol**, F. 123° und [2,3]-**Dinitro-p-xylol**, F. 93°, bilden eine Doppelverbindung vom F. 99° (B. **15**, 2304). [2,3,6]-**Trinitro-p-xylol**, F. 137° (B. **19**, 145). **s-Trinitrochlorxylol**, F. 218° (B. 28, 2047).

**Nitromesitylen** $NO_2[2]C_6H_2[1,3,5](CH_3)_3$, F. 44° (B. **33**, 3625). **Dinitromesitylen**, F. 86°. **Trinitromesitylen**, F. 232° (vgl. B. **29**, 2201).

[3,5,6]-**Trinitro-pseudocumol** $(NO_2)_3[3,5,6]C_6[1,2,4](CH_3)_3$, F. 185°.

[4,5,6]-**Trinitro-v-trimethylbenzol** $(NO_2)_3[4,5,6]C_6[1,2,3](CH_3)_3$, F. 209° (B. **19**, 2517).

**Nitroprehnitol** $NO_2[5]C_6H[1,2,3,4](CH_3)_4$, F. 61° (B. **21**, 905). **Dinitroprehnitol**, F. 178°. **Dinitro-isodurol** $(NO_2)_2[4,6]C_6[1,2,3,5](CH_3)_4$, F. 156°. **Dinitrodurol** $(NO_2)_2[3,6]C_6[1,2,4,5](CH_3)_4$, F. 205°.

[2,4,6]-**Trinitro-ψ-butyltoluol** $(NO_2)_3[2,4,6]C_6H[1]CH_3[3]C(CH_3)_3$, F.96—97°, riecht intensiv nach Moschus und wird als künstlicher Moschus in den Handel gebracht (B. **24**, 2832).

## Substitutionsregelmässigkeiten.

Bildung der Diderivate. Beim Chloriren und Bromiren von Benzol und Toluol, beim Nitriren von Monohalogenbenzolen und von Toluol werden fast nur p- und o-Diderivate gebildet, während beim Nitriren von Benzol hauptsächlich m-Dinitrobenzol entsteht. Wie Toluol verhalten sich Phenol, Anilin u. a. m.: es entstehen zunächst p- und o-Diderivate. Hauptsächlich m-Verbindungen liefern dagegen Benzolsulfosäure $C_6H_5SO_3H$, Benzoësäure $C_6H_5CO_2H$, Benzaldehyd $C_6H_5CHO$, Benzonitril $C_6H_5CN$, Acetophenon $C_6H_5CO.CH_3$ und einige andere Verbindungen mit sog. negativen Seitengruppen. Die in den Monoderivaten vorhandenen Substituenten üben also einen bestimmenden Einfluss aus auf den Ort, an dem die weitere Substitution stattfindet. Dabei ist es nicht gleichgültig, in welcher Reihenfolge man die Substituenten einführt. Aus Chlorbenzol entsteht beim Nitriren hauptsächlich p-Nitrochlorbenzol, während beim Chloriren von Nitrobenzol hauptsächlich m-Nitrochlorbenzol erhalten wird.

Ueber die Abhängigkeit der Substitutionsvorgänge von der Atom- und Radicalgrösse der Substituenten s. B. **28**, 130.

Regel von Crum Brown und J. Gibson: Wenn die Wasserstoffverbindung des Atoms oder Radicals, welches im Monoderivat in den Benzolkern getreten ist, nicht direct, d. h. in einer Operation, zu der entsprechenden Hydroxylverbindung oxydirt werden kann, so entstehen bei weiterer Substitution o- und p-Derivate, im anderen Fall m-Derivate (B. **25**, R. 672).

Eine Erklärung für die Substitutionsregelmässigkeiten versucht die folgende Regel zu geben: Der zweite Substituent tritt in o- oder p-Stellung, wenn der erste mit viel Valenz-Energie am Benzolkohlenstoffatom haftet, weil dann in o- und p-Stellung zu diesem C-Atom mehr Energieüberschuss vorhanden ist; bei lockerer Bindung des ersten Substituenten wird dagegen in m-Stellung mehr Energieüberschuss vorhanden sein, und die Substitution dort stattfinden (J. pr. Ch. [2] **66**, 321).

Bildung der Triderivate. Bei dem weiteren Substituiren: Chloriren, Nitriren der Ortho- und Para-diderivate treten die substituirenden Gruppen in die Para- resp. Orthostellung, so dass aus den Diderivaten [1,2] und [1,4] dieselben Triderivate [1,2,4] gebildet werden (A. **192**, 219). Aus den Meta-diderivaten [1,3] werden [1,3,4]- und [1,2,3]-Triderivate erhalten. Sind beide Substituenten Gruppen von stark saurem Character, wie in m-Dinitrobenzol, so entstehen [1,3,5]-Derivate.

Bildung der Tetraderivate. Wird ein unsymm. Triderivat [1,2,4] weiter substituirt, so werden gewöhnlich unsymm. Tetraderivate [1,2,4,6] gebildet. Aus Anilin $C_6H_5.NH_2$, Phenol $C_6H_5.OH$ etc. entstehen Trichlor- und Trinitrokörper, wie $C_6H_2Cl_3.NH_2$ und $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$ [1,2,4,6] —$NH_2$ oder —OH in

[1], in denen die eingetretenen Gruppen sich zueinander in der Metastellung [2,4,6] = [1,3,5] befinden. Eliminirt man in ihnen die Gruppen OH und $NH_2$, so erhält man symm. Triderivate $C_6H_3X_3$ [1,3,5].

## 2. Nitrosoderivate des Benzols und der Alkylbenzole.

Mononitrosoderivate der Benzolkohlenwasserstoffe können nicht direct aus den Benzolen durch Substitution, auch nicht aus den Nitrobenzolen durch Reduction gewonnen werden. Sie entstehen: 1. Durch Oxydation der entsprechenden β-Hydroxylaminderivate (s. u.) mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Eisenchlorid oder Luftsauerstoff:

$$C_6H_5NHOH + O = C_6H_5NO + H_2O.$$

2. Aus Anilinen durch Oxydation mit Sulfomonopersäure (B. **32**, 1675). Sie bilden farblose Krystalle von grosser Flüchtigkeit, im geschmolzenen oder gelösten Zustande sind sie grün gefärbt. Dieser Farbenumschlag rührt wahrscheinlich daher, dass die im festen Zustande dimeren Molecüle beim Schmelzen oder Lösen in einfache Molecüle dissociirt werden (B. **34**, 3877). Durch Oxydation geben die Nitrosobenzole Nitro-, durch Reduction Amidokörper. Mit aromatischen Aminen condensiren sie sich unter Wasseraustritt zu Azokörpern, mit β-Phenylhydroxylaminen zu Azoxykörpern, mit Hydroxylamin zu sog. Isodiazobenzolen, mit Phenylhydrazinen zu Diazooxyamidoverbindungen (Bamberger, B. **28**, 245, 1218; **29**, 102; **32**, 3554):

$$C_6H_5NO + NH_2.C_6H_5 = C_6H_5N:N.C_6H_5 + H_2O.$$
$$C_6H_5NO + NH(OH).C_6H_5 = C_6H_5N\underset{O}{\diagdown\!\!-\!\!\diagup}NC_6H_5 + H_2O.$$
$$C_6H_5NO + NH_2.OH = C_6H_5N:N.OH + H_2O.$$
$$C_6H_5NO + NH_2.NHC_6H_5 = C_6H_5N(OH)N:NC_6H_5(+2H).$$

Mit Substanzen, welche $CH_2$-Gruppen enthalten, die infolge der Nachbarschaft acidificirender Radicale reactiv geworden sind, liefern die Nitrosobenzole unter Wasseraustritt Ketonanile z. B.:

$$C_6H_5NO + CH_2{<}^{CN}_{C_6H_5} = C_6H_5N:C{<}^{CN}_{C_6H_5} + H_2O$$

(B. **34**, 494). Mit Diazomethan (Bd. I) vereinigen sich die Nitrosobenzole zu Additionsproducten, die unter N-Abspaltung in N-Phenylaether des Glyoxims (S. **100**) übergehen (B. **30**, 2791). Durch conc. Schwefelsäure werden Nitrosobenzole polymerisirt zu p-Nitrosodiphenylhydroxylaminen $NO.C_6H_4N(OH)C_6H_5$ (B. **31**, 1513; **32**, 219).

**Nitrosobenzol** $C_6H_5NO$, F. 68°, ist in Lösung zuerst durch Einwirkung von Nitrosylbromid auf Quecksilberdiphenyl erhalten worden (v. Baeyer **1874**; vgl. Einwirkung von NO auf Quecksilberdiphenyl B. **30**, **506**; **31**, **1528**); es wird dargestellt durch Oxydation von β-Phenylhydroxylamin oder Anilin (s. o.) und entsteht in geringer Menge neben anderen Producten durch Oxydation von Diazobenzolchlorid, ferner aus Diazobenzolperbromid mit Alkalien und durch Destillation von Azoxybenzol (B. **27**, 1182, 1273). Durch Belichtung wird Nitrosobenzol in Benzollösung völlig zersetzt: es bilden sich neben Harzen hauptsächlich Azoxybenzol, Nitrobenzol, Anilin, o-Oxyazobenzol u. a. Producte (B. **35**, 1606).

o-, m-, p-**Nitrosotoluol** $CH_3.C_6H_4.NO$, F. 72°, 53°, 48°. 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6- und 3,4-**Nitrosoxylol** $(CH_3)_2C_6H_3NO$ schmelzen bei 91°, 41°, 101°, 141° u. Z., und 45°. **Nitrosomesitylen** $(CH_3)_3$[2,4,6]$C_6H_2NO$, F. 122°, wird am besten aus Amidomesitylen (Mesidin) mit Sulfomonopersäure erhalten (A. **316**,

257 ff.). **p-Chlor-** und **p-Bromnitrosobenzol**, F. 87° und 92°. **Trinitronitrosobenzol** $(NO_2)_3[2,4,6]C_6H_2NO$, F. 198°, s. B. **34**, 59.

p-Dinitrosoderivate entstehen durch Oxydation der p-Chinondioxime in alkalischer Lösung mit Ferridcyankalium, z. B.:

**p-Dinitrosotoluol** $CH_3[1]C_6H_3[2,5](NO)_2$, F. 133°, aus Toluchinondioxim $CH_3C_6H_3(NOH)_2$, gelbe, erstickend chinonartig riechende Nadeln, die durch rauchende Salpetersäure in p-Dinitrotoluol, durch salzsaures Hydroxylamin in Toluchinondioxim umgewandelt werden (B. **21**, 734, 3319).

o-Dinitrosoderivate werden aus o-Nitrodiazoimiden (S. 127) durch Erwärmen unter N-Abspaltung gewonnen.

**o-Dinitrosobenzol** $C_6H_4[1,2](NO)_2$, F. 72°, aus o-Nitrodiazobenzolimid bei 90°, liefert bei der Reduction zunächst o-Chinondioxim (A. **307**, 28).

**1,2,3,4-Tetranitrosobenzol** $C_6H_2(NO)_4$, F. 93°, aus Dichinoyltetroxim durch Oxydation mit Natriumhypochlorit (B. **32**, 505).

**Dinitrodinitrosobenzol** $C_6H_2(NO_2)_2(NO)_2$, F. 133°, goldglänzende Blättchen, entsteht aus Pikrylchlorid (S. 68) mit Hydroxylamin in essigsaurer Lösung; es gibt durch Oxydation as-Tetranitrobenzol (B. **34**, 55).

## 3. β-Alphyl- oder Arylhydroxylamine[1]).

Diese sehr reactionsfähigen Substanzen werden als Zwischenproducte bei der Reduction von Nitro- und Nitrosobenzolen erhalten. Sie sind sehr empfindlich gegen Alkalien und Säuren, man stellt sie daher mittelst neutraler Reductionsmittel, so durch Einwirkung von Zinkstaub und Salmiaklösung auf Nitrobenzole oder von Aluminiumamalgam und Wasser auf die aetherischen Lösungen der Nitrobenzole dar (B. **29**, 494, 863, 2307). Sie reduciren ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung.

Ueber Bildung des Phenylhydroxylamins bei der electrolytischen Reduction des Nitrobenzols s. C. **1900** I, 591. Aus Anilin entsteht es durch Oxydation mit Sulfomonopersäure (s. o.).

Die Arylhydroxylamine absorbiren in wässriger Lösung energisch den Luftsauerstoff besonders bei Gegenwart von Alkali. Dabei tritt Wasserstoffsuperoxyd auf, die Hydroxylamine werden zunächst zu Nitrosobenzolen (s. o.) oxydirt, die jedoch meist mit dem noch unangegriffenen Arylhydroxylamin zu Azoxybenzolen zusammentreten:

$$C_6H_5NO + C_6H_5NHOH = C_6H_5N\underset{\diagdown O \diagup}{—}NC_6H_5 + H_2O;$$

durch ortho- und para-ständige Methylgruppen wird diese Reaction indessen verlangsamt, sodass sie beim Mesitylhydroxylamin ganz ausbleibt (A. **316**, 257).

Mit Diazobenzollösungen liefern die Arylhydroxylamine Diazooxyamidoverbindungen z. B. $C_6H_5N(OH)N_2C_6H_5$; auch diese Reaction wird durch o- und p-ständige Methyle behindert.

Durch Schwefelsäure werden Phenylhydroxylamin und Hydroxylamine mit freier Parastellung in p-Amidophenole umgelagert:

$$C_6H_5NHOH \longrightarrow HO[4]C_6H_4[1]NH_2.$$

Ist die Parastellung durch eine Methylgruppe besetzt, so tritt trotzdem Umlagerung ein; es entstehen aber unter $NH_3$-Abspaltung zunächst sog. »Chinole«,

---

[1]) Alphyl abgekürzt statt Alkylphenyl $C_nH_{2n+1}C_6H_5$ (Bamberger); neuerdings wird für diese Reste die Bezeichnung »Arryl« oder »Aryl« = aromatisches Radical vorgeschlagen (Vorländer; J. pr. Ch. [2] **59**, 247).

die den Chinonen (s. d.) nahestehen und durch weitere Atomverschiebung leicht in methylirte Hydrochinone übergehen z. B.:

$$CH_3\frac{H\ \ H}{H\ \ H}NHOH \longrightarrow {HO \atop CH_3}\!>\!\frac{H\ \ H}{H\ \ H}\!:\!O \longrightarrow HO\frac{H\ \ H}{CH_3\ H}OH.$$

Concentrirtere Schwefelsäure wandelt das Phenylhydroxylamin in p-Amidophenol-o-sulfosäure um. Conc. Salzsäure führt das m-Tolylhydroxylamin in Chlortoluidine über (B. **33**, 3600; **34**, 61; **35**, 3697). Vgl. übrigens die ähnlichen Umlagerungen der arom. Nitramine, Nitrosamine, Chloramine in p-Nitro-, Nitroso-, Chloraniline.

Mit Aldehyden, z. B. Benzaldehyd, liefern die Arylhydroxylamine unter Wasseraustritt n-Arylaether von Aldoximen z. B. $C_6H_5.N\!\frac{\quad}{\diagdown O \diagup}\!CHC_6H_5$. Dagegen gibt Formaldehyd Methylendiarylhydroxylamine z. B. $CH_2[N(OH)C_6H_5]_2$, Methylendiphenylhydroxylamin wandelt sich leicht in den n-Phenylaether des Glyoxims (S. 100) um, durch wasserfreies $SO_4Cu$ aber geht es in Diphenyloxyformamidin $CH\!\!<\!{N(OH)C_6H_5 \atop NC_6H_5}$ über (S. **90**).

Durch Säurechloride etc. werden die Arylhydroxylamine am Stickstoff acidylirt z. B. n-Formylphenylhydroxylamin $C_6H_5N(CHO)OH$ F. 71⁰, n-Acetylphenylhydroxylamin $C_6H_5N(COCH_3)OH$, F. 67⁰, n-Benzolsulfonphenylhydroxylamin $C_6H_5N(SO_2C_6H_5)OH$ (B. **34**, 243; **35**, 1883).

**β-Phenylhydroxylamin** $C_6H_5NHOH$, F. 81⁰, Chlorhydrat, weisse Krystallflocken, aus Aether gefällt; auch mit Metallen bildet es Salze: $C_6H_5NHONa$ aus Phenylhydroxylamin mit Natrium in Aether. Eine Dinatriumverbindung des Phenylhydroxylamins $C_6H_5.NONa_2$ ist vielleicht das Product, welches man durch Reduction von Nitrobenzol mit Natrium in Aether erhält, da es beim Zersetzen mit Säuren Phenylhydroxylamin liefert (B. **32**, 2911).

Zu den oben angeführten Umsetzungen des β-Phenylhydroxylamins sei noch die Bildung von Nitrosophenylhydroxylamin (s. u.) mit $N_2O_3$ und die Bildung von Phenylsulfaminsäure $C_6H_5NHSO_3H$ mit $SO_2$ (in aetherischer Lösung) angeführt; in wässriger Lösung gibt Phenylhydroxylamin mit $SO_2$ o-Anilinsulfosäure (vgl. B. **34**, 246).

o-, m-, p-**Tolylhydroxylamin** $CH_3C_6H_4NHOH$, F. 44⁰, 68⁰, 94⁰, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6- und 3,4-**Xylylhydroxylamin** $(CH_3)_2C_6H_3.NHOH$, F. 74⁰, 64⁰, 91⁰, 98⁰ und 101⁰; **Mesitylhydroxylamin** $(CH_3)_3[2,4,6]C_6H_2NHOH$, F. 116⁰.

3,5-**Dinitrophenylhydroxylamin** $(NO_2)_2C_6H_3NHOH$, F. 114—116⁰, entsteht aus sym. Trinitrobenzol durch Reduction mit $H_2S$ (C. 1902 I, 115). 2,4,6-**Trinitrophenylhydroxylamin** $(NO_2)_3C_6H_2NHOH$, F. 174⁰, aus Pikrylchlorid mit Hydroxylaminchlorhydrat; es geht beim Erwärmen mit Natronlauge in eine mit Pikrinsäure isomere **Isopikrinsäure** über (B. **34**, 57).

## 4. Nitroso-β-Alphylhydroxylamine.

**β-Phenylnitrosohydroxylamin** $C_6H_5N(OH).NO$, F. 59⁰, isomer mit Diazobenzolsäure (S. 109), entsteht aus der eiskalten salzsauren β-Phenylhydroxylaminlösung mit Natriumnitritlösung (B. **27**, 1548), ferner durch Einwirkung von Hydroxylamin und Natriumalkoholat auf Nitrobenzol (B. **29**, 1884; C. 1899 II, 371). Es ist ein sehr unbeständiger Körper, der unter Selbstzersetzung in Nitrosobenzol, Diazobenzolnitrat und andere Substanzen, besonders $p_2$-Dinitrodiphenylamin $NH(C_6H_4NO_2)_2$ übergeht; durch Methyliren seiner Salze mit Jodmethyl oder des freien Körpers mit Diazomethan entsteht ein Methylaether $C_6H_5N_2O(OCH_3)$, F. 38⁰ (B. **31**, 574). s-**Dinitrophenylnitrosohydroxyl-**

amin $(NO_2)_2C_6H_3N(OH)NO$, F. 185°, aus s-Trinitrobenzol und Hydroxylamin (B. **29**, 2287).

### 5. Amidoderivate oder Aniline.

Die aromatischen Amidoverbindungen leiten sich durch Ersatz von Wasserstoff durch Amidogruppen von dem Benzol und den Alkylbenzolen ab:

| $C_6H_5.NH_2$ | $C_6H_4(NH_2)_2$ | $C_6H_3(NH_2)_3$ |
|---|---|---|
| Anilin, Amidobenzol | Diamidobenzol | Triamidobenzol. |

Andrerseits kann man dieselben als Derivate des Ammoniaks auffassen, woraus sich die Existenz primärer, secundärer und tertiärer Amine der Benzolreihe ergibt (S. 81):

| $C_6H_5.NH_2$ | $(C_6H_5)_2NH$ | $(C_6H_5)_3N$ |
|---|---|---|
| Phenylamin | Diphenylamin | Triphenylamin |

| $C_6H_5NHCH_3$ | $C_6H_5N(CH_3)_2$ |
|---|---|
| Phenylmethylamin | Phenyldimethylamin. |

Wird dagegen Wasserstoff in den Seitenketten der Homologen des Benzols durch die Amidogruppe ersetzt, so entstehen die wahren Analoga der Amine der Fettreihe, wie $C_6H_5.CH_2.NH_2$ Benzylamin, welche im Anschluss an die entsprechenden Alkohole betrachtet werden.

#### A. Primäre Phenylamine.

Bildungsweisen der primären Phenylamine, deren Amidogruppen mit dem Benzolkern verbunden sind:

I. Reductionsreactionen:

1. Diese Amidoderivate werden fast ausschliesslich durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen dargestellt:

$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

Als Zwischenproducte der Reduction werden unter geeigneten Bedingungen die β-Phenylhydroxylamine erhalten (S. 71).

Die wichtigsten Reductionsmethoden sind folgende:

a) Einwirkung von Schwefelammonium in alkoholischer Lösung (Zinin 1842):

$$C_6H_5.NO_2 + 3H_2S = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O + 3S.$$

Bei den Polynitroverbindungen wird leicht nur eine Nitrogruppe in dieser Weise reducirt, es entstehen Nitroamidoverbindungen.

In den Chlornitrobenzolen wird durch Schwefelammonium nur dann die Nitrogruppe reducirt, wenn dieselbe nicht neben Chlor oder eine andere Nitrogruppe gelagert ist; im anderen Falle wird Chlor oder die Nitrogruppe durch Schwefel oder SH ersetzt (B. **11**, 1156, 2056). Ueberhaupt sind Nitrogruppen in Ortho-Stellung zu anderen Substituenten häufig durch Schwefelammon nicht reducirbar, die Reduction lässt sich dann meist mit Zinnchlorür bewirken (B. **35**, 2073). Ueber Reduction von Nitroverbindungen mit fixen Schwefelalkalien siehe C. 1903 I, 746.

b) Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Nitrokörper (A. W. Hofmann); Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure oder Salzsäure (Béchamp 1852). Letztere Methode: Eisen und Salzsäure, wird namentlich in der Technik zur Darstellung von Anilin, o- und p-Toluidin angewandt. Die Erklärung des Verlaufes dieser Reaction vgl. bei Anilin (S. 78).

c) Einwirkung von Zinn und Salzsäure (Roussin) oder Essigsäure (B. **15**, 2105); oder einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure:

$$C_6H_5NO_2 + 3Sn + 6HCl = C_6H_5NH_2 + 3SnCl_2 + 2H_2O.$$
$$C_6H_5NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = C_6H_5NH_2 + 3SnCl_4 + 2H_2O.$$

Die letztere Reaction kann zur quantitativen Bestimmung der Nitrogruppen dienen. Versetzt man die alkoholische Lösung einer Polynitroverbindung mit einer alkoholischen salzsauren Lösung der berechneten Menge $SnCl_2$, so hat man es in der Hand, eine schrittweise Reduction herbeizuführen. Bei o-p-, [2,4]-Dinitrotoluol wird auf diese Weise die [4]-$NO_2$-Gruppe reducirt, während mit alkoholischem Schwefelammonium die [2]-$NO_2$-Gruppe der Reduction unterliegt (B. **19**, 2161; vgl. B. **35**, 2073). Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wirkt ein Zusatz von Graphit reactionsfördernd (J. pr. Ch. [2] **65**, 579).

In manchen Fällen sind noch folgende Reductionsmittel mit Vortheil verwendet worden: d) arsenigsaures Natrium (J. pr. Ch. [2] **50**, 563), e) Zinkstaub bei alkoholischer oder ammoniakalischer Lösung. f) Zur Reduction wasser- oder alkalilöslicher Nitrokörper dient Ferrosulfat mit Barytwasser (B. **24**, 3193) oder Ammoniak (B. **15**, 2294). g) Molecularer Wasserstoff reducirt Nitrokörper glatt zu Anilinen, wenn man erstere bei höherer Temperatur (200—400°) über fein vertheilte Metalle, wie Kupfer, Nickel u. a. leitet (C. 1901 II, 681; vgl. a. 465).

2. Durch Reduction von Nitrosoverbindungen, s. Nitrosobenzol (S. 70) und Nitrosodimethylanilin (S. 104); s. a. Chinonoxime.

3. Durch Reduction von Hydrazoverbindungen und Hydrazinen (s. d.).

II. Austauschreactionen: 4. Durch Ersatz eines Halogenatoms oder einer Nitrogruppe, einer Hydroxyl- oder Alkoxylgruppe durch die Amidogruppe. Diese Reactionen haben vorzugsweise Bedeutung für die Bereitung substituirter primärer Phenylamine, denn die Monohalogenderivate, Mononitrokohlenwasserstoffe und Phenole liefern mit Ammoniak erhitzt nur Spuren der Amidoderivate. Dagegen reagieren diese Körpergruppen um so leichter, je mehr Nitrogruppen ausserdem eingeführt sind. [1,2]-Chlor-, Bromnitrobenzol, [1,2]-Dinitrobenzol, [1,2]-Nitrophenol und seine Alkylester, [1,4]-Chlor- und Bromnitrobenzol, [1,4]-Nitrophenol und seine Alkylester geben mit Ammoniak erhitzt Nitroamidoverbindungen. Die [1,3]- oder Metaverbindungen reagiren nicht (vgl. S. 67; B. **21**, 1541; A. **174**, 276).

Phenole können unmittelbar in primäre (und secundäre) Amine durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak $ZnCl_2.NH_3$ auf 300—350° (B. **16**, 2812; **17**, 2635; **19**, 2916; **20**, 1254) umgewandelt werden. Leichter als die Phenole reagiren die Naphtole:

$$\underset{\text{Naphtol}}{C_{10}H_7.OH} + NH_3 \xrightarrow{ZnCl_2} \underset{\text{Naphtylamin.}}{C_{10}H_7NH_2} + H_2O$$

5. Durch Erhitzen der sulfonsauren Alkalien mit Amidnatrium $NH_2Na$ (B. **19**, 902).

6. Ein Ersatz der Carboxylgruppe aromatischer Carbonsäuren durch die Amingruppe lässt sich unter Vermittelung a) der Amide, b) der Azide dieser Säuren nach den Methoden von Hofmann und von Curtius in derselben Weise bewirken wie bei den Carbonsäuren der Fettreihe (s. Bd. I). Hieran reiht sich als ähnliche Reaction c) die Beckmann'sche Umlagerung der Oxime aromatischer Ketone in acidylirte aromatische Amine (vgl. Bd. I), aus denen durch Verseifung die Amine gewonnen werden:

$$C_6H_5C(NOH)CH_3 \longrightarrow C_6H_5NH.COCH_3 \longrightarrow C_6H_5NH_2.$$

7. Eine directe Einführung der Amidogruppe in Benzolkohlenwasserstoffe gelingt, wenn man letztere mit Hydroxylaminchlorhydrat und Aluminium- oder Eisenchlorid erwärmt (B. **34**, 1778):

$$C_6H_6 + NH_2OH \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5NH_2$$

Die Ausbeute an Anilinen ist hierbei aber nur gering.

III. Abspaltungsreactionen: 8. Durch Erhitzen von Amidocarbonsäuren:

$$\underset{\text{Diamidobenzoësäuren}}{(NH_2)_2C_6H_3CO_2H} = \underset{\text{Phenylendiamine.}}{C_6H_4(NH_2)_2} + CO_2$$

9. Durch Erhitzen von secundären und tertiären Aminen mit Salzsäure und aus Ammoniumbasen durch rasches Erhitzen für sich:

$$C_6H_5.NHCH_3 + HCl = C_6H_5.NH_2 + CH_3Cl$$
$$C_6H_5.NHC_2H_5.HBr = C_6H_5.NH_2 + C_2H_5Br.$$

IV. Kernsynthesen:

10. Erhitzt man Anilin mit Chlormethyl, so entsteht zum Theil salzsaures Monomethylanilin, das sich bei höherer Temperatur in Chlormethyl und Anilin (s. o.) spaltet, bei noch höherer Temperatur (340°) wird durch Chlormethyl Wasserstoff im Benzolrest durch Methyl ersetzt, es entsteht Toluidinchlorhydrat; aus Phenyltrimethylammoniumjodid entsteht Mesidinjodhydrat:

$$\underset{\text{Phenylmethylamin-chlorhydrat}}{\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>NH.HCl} \longrightarrow \underset{\text{Toluidin-chlorhydrat}}{\begin{matrix}C_6H_4NH_2HCl\\|\\CH_3\end{matrix}} \quad \underset{\text{Phenyltrimethyl-ammoniumjodid}}{C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\J\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Mesidinjodhydrat.}}{C_6H_2(CH_3)_3.NH_2HJ}$$

Auf diesem Wege kann man secundäre und tertiäre aromatische Basen in isomere primäre verwandeln. Statt der halogenwasserstoffsauren Salze der secundären und tertiären Basen kann man auch Salze primärer Basen mit geeigneten Alkoholen auf 300° erhitzen (B. **18**, 1729):

$$\underset{\text{Anilinchlorhydrat}}{C_6H_5NH_2HCl} + \underset{\text{Isobutylalkoh.}}{C_4H_9OH} = \underset{\text{Amido-tertiär-butylbenzol.}}{C_4H_9.C_6H_4NH_2.HCl} + H_2O$$

Oder man erhitzt freie Basen mit Paraffinalkoholen und Chlorzink auf 250° (B. **16**, 105).

Derartige Wanderungen von Atomgruppen, welche ein Wasserstoff des Amidorestes in aromatischen Aminen ersetzen, in den Kern sind häufiger zu beobachten; vgl. Phenylhydroxylamin u. a. (S. 71); vgl. auch B. **29**, R. 870.

11. Die Oxime mancher hydroaromatischen Ketone, wie des Methyl- und Dimethylcyclohexenons, Trimethylcyclohexenons oder Isoacetophorons liefern beim Erhitzen mit Salzsäure unter Atomverschiebung primäre Aniline (A. **322**, 379).

Eigenschaften und Umwandlungen der Phenylamine. Die primären Amine sind eigenthümlich und nicht unangenehm riechende, farblose Verbindungen, die sich unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliren lassen. In Beziehung auf Salzbildung sind sie den Alkylaminen ähnlich (Bd. I), allein sie sind weit schwächere Basen als die primären Alkylamine, sie reagiren nicht alkalisch und sind in Wasser wenig löslich, aber mit Wasserdämpfen flüchtig.

Der basische Character der primären Phenylamine wird durch Eintritt negativer Gruppen noch weiter abgeschwächt; die Salze der disubstituirten Aniline, wie $C_6H_3Cl_2.NH_2$ und $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$, werden schon durch Wasser zerlegt oder sind nicht existenzfähig. Die Verbindungen nähern sich in ihrem chemischen Verhalten den Carbonsäureamiden, wie die ihnen entsprechenden Oxyverbindungen oder Phenole den Character von Säuren haben.

Als Typus primärer Phenylamine wird das Anilin eingehend abgehandelt werden.

Einige allgemeine Reactionen der Amidogruppe sind die folgenden:

1. Alkalimetalle lösen sich beim Erwärmen unter Wasserstoffentwickelung. Aus Anilin entstehen *Anilinkalium* $C_6H_5NHK$ und *Anilindikalium* $C_6H_5NK_2$ (S. 79).

2. Halogenalkyle verbinden sich mit den Anilinen zu sekundären, tertiären und schliesslich zu *quaternären Ammoniumverbindungen* (Bd. I).

3. Mit je einem Molecül eines Aldehydes verbinden sich unter Wasseraustritt ein oder zwei Molecüle eines primären Amins (B. **25**, 2020). Mit Furfurol geben alle primären Aniline intensiv roth gefärbte Verbindungen.

4. Ausserordentlich wichtig für die Entwickelung der aromatischen Chemie ist das Verhalten der freien primären Aniline und ihrer Salze gegen salpetrige Säure geworden. Hierbei entstehen *Diazoamidoverbindungen* und *Diazoverbindungen*, von denen die letzteren die Zwischenglieder bei der Umwandlung der

Nitro- und Amidoverbindungen in die verschiedenartigsten Substitutionsproducte geworden sind.

5. Gegen Thionylchlorid verhalten sich die primären Aniline wie die primären aliphatischen Amine (Bd. I); es entstehen *Thionylaniline*.

6. Sehr leicht lässt sich ein Wasserstoff der Amidogruppe durch Säurereste ersetzen, wodurch die Säureanilide entstehen, die den Säureamiden entsprechen (Bd. I). Besonders häufig werden die meist gut krystallisirenden Acetverbindungen dargestellt (S. 89 u. a.).

7. Wie die primären aliphatischen Amine (Bd. I), so liefern auch die primären Aniline mit Chloroform und Alkalilauge: *Carbylamine*.

8. Mit Schwefelkohlenstoff verbinden sich die primären Aniline unter Schwefelwasserstoffentwickelung zu *Dialphylsulfoharnstoffen*, während die primären aliphatischen Amine *Alkyldithiocarbaminsäuren* liefern (Bd. I).

9. Bedeutungsvoll für die Entwickelung der Chinolinchemie ist die Synthese des *Chinolins* (s. d.) und anderer, Chinolinkerne enthaltender Basen beim Erhitzen von Anilin und anderen primären aromatischen Basen mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol. Auch durch Condensation mit Aldehyden der Fettreihe durch Salzsäure oder Schwefelsäure entstehen Chinolinderivate (s. Chinolinsynthesen).

10. Primäre aromatische Basen liefern mit $\alpha$-Halogenketoverbindungen erhitzt *Indole* (s. d.), zuweilen neben *Dihydropyrazinderivaten* (s. d.).

**Anilin**, *Phenylamin*, *[Aminophen]*, *[Aminobenzen]* $C_6H_5NH_2$, F. —8°, Kp. 184°, $D_0$ 1,0361, ist ein schwach aromatisch riechendes Oel, das sich in 31 Theilen Wasser von 12,5° löst (B. **10**, 709).

Geschichte. Das Anilin wurde 1826 durch Destillation des Indigo von Unverdorben entdeckt und *Krystallin* genannt, der Krystallisationsfähigkeit seiner Salze halber. 1834 fand es Runge im Steinkohlentheeröl und gab ihm wegen der Blaufärbung mit Chlorkalklösung den Namen *Kyanol*. 1841 stellte Fritzsche durch Destillation von Indigo mit Kalilauge eine Base dar, die er Anilin nannte von dem Namen *Indigofera anil* der Indigopflanze. In demselben Jahre 1841 bereitete Zinin das »Benzidam« durch Reduction von Nitrobenzol mit Schwefelammonium. Die Identität der vier Basen bewies A. W. Hofmann 1843 (A. **47**, 37).

Technisch wird das Anilin in grossem Maassstab erhalten durch Reduction von Nitrobenzol mit Eisen und etwa 1/40 der nach der Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + 2Fe + 6HCl = C_6H_5NH_2 + Fe_2Cl_6 + 2H_2O$$

nöthigen Menge Salzsäure.

Wahrscheinlich bildet sich zunächst nur $FeCl_2$ und es erfolgt bei Gegenwart von Eisenchlorür eine Reduction des Nitrobenzols durch Eisen und Wasser, indem das Eisenchlorür als Ueberträger dient. Das fein vertheilte feuchte Metall ist das unmittelbar reducirend wirkende Agens (B. **27**, 1436, 1815):

$$C_6H_5NO_2 + 3Fe + 6HCl = C_6H_5NH_2 + 3FeCl_2 + 2H_2O$$
$$C_6H_5NO_2 + 2Fe + 4H_2O = C_6H_5NH_2 + Fe_2(OH)_6.$$

Durch welche Mittel man ausserdem das Nitrobenzol zu Anilin reduciren kann, ist oben S 73, 74 auseinandergesetzt. Auch ist bei den allgemeinen Bildungsweisen (S. 73, 74) für primäre Phenylamine das Anilin meist als Beispiel gewählt. Dasselbe ist der Fall gewesen bei den Umwandlungsreactionen der primären Phenylamine: der Einwirkung von Alkalimetallen, Halogenalkylen, Aldehyden, salpetriger Säure, Thionylchlorid, bei der Säureanilidbildung, dem Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Alkalilauge, Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol u. a. m. (vgl. S. 76, 77). Das leicht zugängliche Anilin ist kaum weniger als das Ammoniak selbst in Reactionen eingeführt und wir werden ihm bei zahlreichen aromatischen Verbindungen als Generator begegnen. Trotz seiner schwach basischen Eigenschaften fällt es Zink-, Aluminium- und Eisenoxydsalze und verdrängt beim Erhitzen Ammoniak aus seinen Salzen wegen seiner geringeren Flüchtigkeit.

Anilin ist giftig. Es ist ein Lösungsmittel für viele Körper, z. B. Indigo.

Gegen Oxydationsmittel ist das Anilin sehr empfindlich. Es färbt sich an der Luft allmählich braun und verharzt. Durch Chlorkalklösung wird Anilinlösung purpurviolett gefärbt (B. **27**, 3263). Mit Schwefelsäure und einigen Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt färbt sich Anilin roth, später intensiv blau. Oxydirt man Anilin mit Chlorkalklösung in der Hitze, oder mit $MnO_4K$ in der Kälte, so kann es durch eine Reihe von Zwischenproducten in *Nitrobenzol* zurückverwandelt werden (B. **26**, 496; B. **31**, 1522). Mit Chromsäure liefert es *Chinon* (s. d.), mit chlorsauren Salzen bei Gegenwart gewisser Metallsalze *Anilinschwarz*.

Mit Nitrosobenzol (S. 70) vereinigt sich das Anilin zu Azobenzol, mit Nitrobenzol setzt es sich bei Gegenwart gepulverten Aetzkalis zu Azobenzol $C_6H_5N_2C_6H_5$ und Phenazinoxyd $C_6H_4<N_2O>C_6H_4$ um (B. **34**, 2442).

Das Anilin dient zur Herstellung zahlreicher farbstofftechnisch oder therapeutisch wichtiger Verbindungen, wie *Anilinschwarz*, *Fuchsin* und vieler anderer, ferner *Antifebrin*, *Antipyrin* u. a. m.

**Anilinsalze:** **Chlorhydrat** wird völlig rein und trocken durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine aetherische Anilinlösung erhalten, F. 198°, Kp. 245° (B. **31**, 1698); in der Technik wird es Anilinsalz genannt.

In Wasser zerfliesslich. **Platinchloriddoppelsalz**, gelbe Nadeln, aus Alkohol. **Zinnchlorür- und Zinnchloriddoppelsalz** $SnCl_2.2C_6H_5NH_2.HCl + 2H_2O$ und $SnCl_4.2C_6H_5.NH_2.HCl + 2H_2O$. **Sulfat** $(C_6H_5NH_2)_2SO_4H_2$. **Thiosulfat** $S_2O_3H_2(C_6H_5NH_2)_2$: nur primäre Aniline bilden normale Thiosulfate, sec. und tert. nicht (C. **1902** I, **303**). **Nitrat** bildet rhombische Tafeln. **Oxalat**, rhombische Prismen. Nicht nur das Chlorhydrat, sondern auch freies Anilin bildet mit einigen Salzen Doppelsalze: Es verbindet sich auch additionell mit Trinitrobenzol (S. 66).

**Kaliumanilin:** $C_6H_5NHK$ und $C_6H_5NK_2$ sind in reinem Zustande nicht bekannt. Die Bildung von Di- und Triphenylamin bei der Einwirkung von Brombenzol auf das Reactionsproduct von Kalium auf Anilin beweist, dass Wasserstoff der Amidgruppe durch Kalium ersetzt wird. Natrium wirkt erst bei 200° auf Anilin; vgl. übrigens Acetanilid (S. 89) und Monomethylanilin (S. 83).

**Amidomethylbenzole.** Einige Vertreter dieser Gruppe sind für die Farbstofftechnik von grosser Bedeutung, vor allem o- und p-Toluidin. Die meisten Basen sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, liefern aber sehr leicht, mit Eisessig gekocht, mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid behandelt, Acetverbindungen (S. 89). Diese substituirten Acetamide sind gut krystallisirende Körper von bestimmtem Schmelzpunkt, sehr geeignet zur Kennzeichnung der Basen, aus denen man sie auf so einfache Weise erhält. Dem F. oder Kp. der Base ist daher im Folgenden der F. der Acetverbindungen beigefügt. Man erhält die Amidomethylbenzole durch Reduction entsprechender Nitroverbindungen und durch Erhitzen salzsaurer Salze der am Stickstoff methylirten Basen, wie Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$, unter Druck bei hoher Temperatur (S. 75).

**Toluidine** $CH_3.C_6H_4NH_2$. Die drei Toluidine sind isomer mit Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$, das im Anschluss an den Benzylalkohol abgehandelt wird, und mit Methylanilin $C_6H_5NHCH_3$ (S. 83). Sie werden durch Reduction der drei Nitrotoluole (S. 68) dargestellt. Das m-Toluidin entsteht auch durch Reduction von m-Nitrobenzalchlorid, einem Umwandlungsproduct von m-Nitrobenzaldehyd (B. **15**, 2009; **18**, 3398). Das p-Toluidin wurde 1845 von A. W. Hofmann und Muspratt entdeckt (A. **54**, 1).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **o-Toluidin**, flüssig . . | Kp. 197°; | *Acet-o-toluid*, | F. 110°, | Kp. 296° |
| **m-Toluidin**, „ . . | » 199°; | *Acet-m-toluid*, | » 65°, | » 303° |
| **p-Toluidin**, F. 45° . . | » 198°; | *Acet-p-toluid*, | » 153°, | » 307°. |

Die **Chlorhydrate** von o-, m- und p-Toluidin schmelzen bez. bei 215°, 228°, 243° und kochen unzersetzt bei 242°, 250°, 257° (B. **31**, 1698).

Trennung von o- und p-Toluidin. Bei der Nitrirung von Toluol bilden sich o- und p-Nitrotoluol, aus denen man durch Reduction die technisch wichtigen Toluidine erhält. Man trennt das o- von dem p-Toluidin, indem man das Basengemisch mit einer zur völligen Neutralisation unzureichenden Menge Schwefelsäure behandelt und destillirt. Die stärkere p-Base bleibt als

Sulfat zurück. Oder man benutzt die grössere Löslichkeit des o-Toluidinoxalates (J. pr. Ch. [2] **14**, 449), sowie des o-Acettoluids (B. **2**, 433) zur Trennung von den entsprechenden p-Verbindungen. Anilin, o- und p-Toluidin lassen sich auch durch das verschiedene Verhalten ihrer Chlorhydrate gegen Mononatriumphosphat trennen (B. **19**, 1718, 2728; vgl. B. **29**, R. 434).

In der Anilinfarbentechnik unterscheidet man:

*Anilinöl* für Blau: reines Anilin;

*Anilinöl* für Roth: moleculare Mengen Anilin, o- und p-Toluidin;

*Anilinöl* für Safranin: Anilin und o-Toluidin, aus dem Destillate (échappés) der Fuchsinschmelze gewonnen.

Die freien Toluidine werden durch Oxydation leicht in Azoverbindungen (B. **26**, 2772) umgewandelt. Schützt man die Amidogruppe durch Einführung eines Säureradicals, z. B. der Acetylgruppe, vor der Oxydation, so kann man die Methylgruppe zur Carboxylgruppe mit Kaliumpermanganat oxydiren, also o-Acettoluid in o-*Acetamidobenzoësäure* umwandeln (B. **14**, 263). Bei dem Chloriren, Bromiren oder Nitriren der Acettoluide stellt sich der negative Substituent meist in o-Stellung zu der Acetamidogruppe (vgl. Substitutionsregeln S. 69).

o-Toluidin wird wie Anilin durch Chlorkalklösung und Salzsäure violett gefärbt, p-Toluidin dagegen nicht. Eisenchlorid scheidet aus der salzsauren o-Toluidinlösung einen blauen Körper, *Toluidinblau*, ab.

**Xylidine** $(CH_3)_2C_6H_3NH_2$. Alle sechs möglichen Isomeren sind bekannt:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| v-o-**Xylidin** | flüssig, | Kp. 223°; | entsprechendes | *Acetxylid*, | F. **134°**. |
| as-o-**Xylidin** | F. 49°, | » 226°; | » | » | » **99°**. |
| v-m-**Xylidin** | flüssig, | » 216°; | » | » | » **170°**. |
| as-m-**Xylidin** | » | » 212°; | » | » | » **120°**. |
| s-m-**Xylidin** | » | » 220°; | » | » | » **144°**. |
| p-**Xylidin** | F. 15°, | » 213°; | » | » | » **180°**. |

Schmelz- und Kochpunkte der **Chlorhydrate** s. B. **31**, 1699.

Das zur Darstellung von Azofarbstoffen dienende technische, aus Dimethylanilin gewonnene Xylidin besteht hauptsächlich aus as-m-Xylidin und p-Xylidin (B. **18**, 2664, 2919). Ueber Trennung der isomeren Xylidine von einander vgl. C. 1899 II, 1113.

**Amidopolymethylbenzole** $(CH_3)_3C_6H_2NH_2$. Das in der Technik durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol auf **250°** unter **Druck** gewonnene Product besteht wesentlich aus s-Pseudocumidin und Mesidin und dient zur Darstellung rother Azofarbstoffe (B. **15**, 1011, 2895).

**s-Pseudocumidin** [$5NH_2$,1,2,4], F. 68°, Kp. 235°; Acetv. F. **164°** (B. **18**, 92, 2661).

**Mesidin** [$2NH_2$,1,3,5], flüssig, Kp. 230°; Acetv. F. **216°** (B. **18**, 2229; **24**, 3546).

**Isoduridin** ($4NH_2$,1,2,3,5], F. 23°, Kp. 255°; Acetv. F. **215°** (B. **18**, 1149).

**Prehnidin** [$5NH_2$,1,2,3,4], F. 64°, Kp. 260°; Acetv. F. **170°** (B. **21**, 644, 905).

**Amidopentamethylbenzol**, F. 151°, Kp. 277°; Acetv. F. **213°**(B. **18**, 1825).

**Homologe des Anilins mit grösseren Alkoholradicalen** werden nicht nur aus den entsprechenden Nitroverbindungen durch Reduction, sondern auch aus Anilin selbst durch eine *Kernsynthese* erhalten, wenn man Anilin mit

Fettalkoholen und Zinkchlorid auf 250—280° erhitzt (vgl. S. 76). Das Alkyl stellt sich zur Amidogruppe in p-Stellung. Wendet man Isobutyl- und Isoamylalkohol an, so entstehen p-Tertiärbutyl- und p-Tertiäramylanilin (B. **28**, 407).

p-**Amidoaethylbenzol** $C_2H_5C_6H_4NH_2$, F. —5°, Kp. 216° (B. **22**, 1847).

p-**Amidopropylbenzol**, Kp. 225°; Acetv. F. 87° (B. **17**, 1221).

p-**Amidoisopropylbenzol**, Kp. 225°; Acetv. F. 102° (B. **21**, 1159).

p-**Amidotertiärbutylbenzol**, F. 17°, Kp. 240°; Acetv., F. 172° (B. **24**, 2974).

p-**Amidooctylbenzol**, F. 19°, Kp. 310°; Acetv. F. 93° (B. **18**, 135).

## B. Secundäre und tertiäre Phenylamine und Phenylammoniumbasen.

**Phenylalkylamine.** Bildungsweisen: 1. Die Alkylabkömmlinge des Anilins und seiner Homologen entstehen in ähnlicher Weise wie die Amine der Fettreihe (Bd. I) durch Einwirkung der Alkylbromide und Alkyljodide auf die primären Basen, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sie können auch durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat oder noch besser von Anilinbromhydrat (B. **19**, 1939) mit Alkoholen auf 250° gewonnen werden, wobei sich zunächst Alkylchloride oder Alkylbromide bilden, die auf das Anilin einwirken.

2. Nach Bildungsweise 1. entstehen die halogenwasserstoffsauren Salze der Mono- und Dialkylaniline nebeneinander. Um die Monoalkylaniline zu bereiten, geht man von den Acetverbindungen der primären Basen aus, löst dieselben in Toluol oder Xylol auf und trägt die berechnete Menge Natrium in die Lösung ein. Unter Wasserstoffentwicklung bildet sich das weisse feste Natriumacetanilid, das sich glatt mit Jodalkylen umsetzt. Durch Verseifung des Alkylacetanilides erhält man das Alkylanilin:

$$C_6H_5N\begin{cases}COCH_3\\H\end{cases} \xrightarrow{Na} C_6H_5N\begin{cases}COCH_3\\Na\end{cases} \xrightarrow{JCH_3} C_6H_5N\begin{cases}COCH_3\\CH_3\end{cases} \longrightarrow C_6H_5N\begin{cases}H\\CH_3\end{cases}$$

Trennung der primären, secundären und tertiären Basen: Aus einer sauren Lösung eines Gemisches werden durch Natriumnitrit die secundären Basen als ölförmige Nitrosamine gefällt, aus denen man mit Zinn und Salzsäure die Basen zurückgewinnt. Ferner kann man sich zur Trennung der ferrocyanwasserstoffsauren Salze (A. **190**, 184) oder der Metaphosphate bedienen (B. **10**, 795; **22**, 1005; **26**, 1020).

**Phenylalkylammoniumbasen.** Die tertiären Phenylalkylamine, wie $C_6H_5N(C_2H_5)_2$, vermögen sich noch mit Alkylhaloïden zu Ammoniumverbindungen zu vereinigen, aus denen durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd oder Kalk Ammoniumhydroxyde entstehen: $C_6H_5N(C_2H_5)_3J$ gibt $C_6H_5N(C_2H_5)_3$ OH. Bei homologen Anilinen, welche die Substituenten in Ortho-Stellungen zur Amingruppe enthalten, ist die Bildung quaternärer Ammoniumbasen theils schwierig, theils überhaupt nicht durchführbar (B. **33**, 345; vgl. **34**, 1129); es steht dies im Einklang mit einer Reihe ähnlicher Reactionshinderungen durch Ortho-Substituenten (vgl. z. B. S. 71)

**Dialkylanilinoxyde.** Es ist bisher nur das Dimethylanilinoxyd $C_6H_5N(CH_3)_2O$ dargestellt worden. Es entsteht aus Dimethylanilin durch Oxydation

mit Wasserstoffsuperoxyd oder Sulfomonopersäure (B. **35**, 1082) und ist ein Analogon des Trimethylaminoxyds $(CH_3)_3NO$ (s. Bd. I) und der Alkylpiperidinoxyde (s. d.). Mit Säuren bildet es additionell Salze z. B. Dimethylphenyloxyammoniumchlorhydrat $C_6H_5N(CH_3)_2\langle^{OH}_{Cl}$; es gibt leicht seinen Sauerstoff ab, wirkt daher oxydirend. Beim Erhitzen des Dimethylanilinoxyds oder seines Chlorhydrates tritt zunächst Zerfall in Dimethylanilin und Sauerstoff ein: letzterer aber wirkt auf ersteres oxydirend, so dass eine grössere Anzahl weiterer Umsetzungsproducte entsteht. Beim Erwärmen von Dimethylanilinoxyd mit conc. Schwefelsäure entsteht hauptsächlich o- und p-Dimethylamidophenol (B. **34**, 12). Mit salpetriger und schwefliger Säure bilden sich zunächst Additionsproducte, die indessen sogleich in kernsubstituirte Substanzen: Nitrodimethylanilin und Dimethylanilinsulfosäure, umgelagert werden (B. **32**, 342, 1882).

Eigenschaften und Umwandlungen. Die wichtigsten hierher gehörigen Verbindungen sind die Methyl- und Aethylaniline. Frisch destillirt bilden sie farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, die allmählich am Licht sich braun färben. Sie riechen ähnlich wie Anilin, aber unangenehmer.

Die **secundären Phenylalkylamine** erinnern im Verhalten an die Dialkylamine (Bd. I). 1. Sie bilden Salze und verbinden sich mit Halogenalkylen zu den halogenwasserstoffsauren Salzen der tertiären Amine. 2. Durch Säurechloride und Säureanhydride wird der Imidwasserstoff durch Säureradicale ersetzt. Dieselben Verbindungen kann man auch auf die bei Bildungsweise 2. auseinandergesetzte Weise (S. 81) erhalten. 3. Mit salpetriger Säure liefern sie Nitrosamine (Bd. I.).

Die **tertiären Phenyldialkylamine**, die ein aromatisches Wasserstoffatom in Parastellung zu der Dialkylamidgruppe enthalten, zeigen eine merkwürdige Beweglichkeit dieses Wasserstoffatoms, die es gestattet, eine Reihe von Reactionen hervorzurufen, zu denen die primären und secundären Aniline nicht oder nicht in dem Maasse befähigt sind. Vor allem ist das Verhalten der Phenyldialkylamine gegen salpetrige Säure theoretisch und technisch wichtig. Salpetrige Säure führt die Phenyldialkylamine in p-Nitrosoverbindungen über.

Die primären, secundären und tertiären aromatischen Amine unterscheiden sich demnach durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure in folgender Art:

1. Primäre Phenylamine geben *Diazoverbindungen* oder *Diazoamidoverbindungen*.
2. Secundäre Phenylalkylamine geben *Nitrosamine*.
3. Tertiäre Phenyldialkylamine geben p-*Nitrosoverbindungen*.

Einige andere Reactionen der Phenyldialkylamine werden im Anschluss an das Dimethylanilin erwähnt.

Die Methyl- und Aethylaniline zeigen folgende Kochpunkte und spec. Gewichte:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Monomethylanilin,** | flüssig, | Kp. 192°, | D. 0,976 | (15°). |
| **Dimethylanilin** . | F. 0,5°, | » 192°, | » 0,9575 | (20°/4°). |
| **Aethylanilin** . . | flüssig, | » 206°, | » 0,954 | (18°). |
| **Diaethylanilin** . | » | » 213,5°, | » 0,939 | (18°). |

Die methylirten Aniline finden in der Technik zur Darstellung von Anilinfarben Verwendung und werden durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat und Methylalkohol auf 220° oder durch Einleiten von Chlormethyl in kochendes Anilin gewonnen.

**Methylanilin** $C_6H_5NHCH_3$ entsteht auch aus *Phenylcarbylamin* (S. 91) und aus *Formaldehydanilin* (S. 85) durch Reduktion. Chlorhydrat F. 122°, wird aus der aetherischen Lösung der Base mit trockenem HCl gewonnen (B. **30**, 3134; C. 1898 II, 479). Durch Chlorkalklösung wird es nicht gefärbt. Beim Erhitzen auf 330° geht es in p-Toluidin über. Methylphenylnitrosamin s. S. 109; Methylacetanilid s. S. 89.

Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd oder Sulfomonopersäure werden aus Methyl- und Aethylanilin die Alkylgruppen abgespalten und es entstehen: β-Phenylhydroxylamin, Nitroso- und Nitrobenzol, Azoxy- und Azobenzol u. a. m. (B. **35**, 703).

Mit Formaldehyd und HCl bilden Methyl- und Aethylanilin: $C_6H_5N(CH_3)CH_2Cl$ und $C_6H_5N(C_2H_5)CH_2Cl$ (C. 1902 II, 340).

**Dimethylanilin** $C_6H_5N(CH_3)_2$ bildet sich auch beim Erhitzen von Brom- oder Jodbenzol mit Dimethylamin auf 250—260° (C. 1898 II, 478). Mit trockenem Chlorwasserstoff liefert es ein Mono- und ein Dichlorhydrat: $C_6H_5N(CH_3)_2.HCl$ und $C_6H_5N(CH_3)_2.2HCl$, krystallinische an feuchter Luft zerfliessliche Körper, die leicht Salzsäure abgeben (B. **30**, 3134). Jodhydrat, F. 112°, vgl. C. 1898 II, 479. Durch Hypochlorite wird es nicht gefärbt Mit Jodmethyl verbindet es sich zu Trimethylphenyliumjodid $C_6H_5N(CH_3)_3J$. Durch Behandlung mit salpetriger Säure geht es in p-*Nitrosodimethylanilin* (S. 104), mit Salpetersäure in p-*Nitrodimethylanilin* über. Mit Acetylbromid und Benzoylbromid liefert es Acetyl- und Benzoylmonomethylanilin neben Trimethylphenylammoniumbromid (B. **19**, 1947). Durch Wasserstoffsuperoxyd oder Sulfomonopersäure wird es zu

**Dimethylanilinoxyd** $C_6H_5N(CH_3)_2O$ (S. 81), F. 153°, oxydirt; **Pikrat**, F. 135°, **Chlorhydrat**, F. 125°.

Das Dimethylanilin ist in eine Reihe von Condensationsreactionen eingeführt worden. Mit Chloral verbindet es sich zu einem Abkömmling der p-*Amidomandelsäure* $(CH_3)_2N[4]C_6H_4[1]CH(OH).CCl_3$. Mit Phosgen geht es in *Tetramethyl*-p-*diamidobenzophenon* $[(CH_3)_2N[4]C_6H_4[1]]_2CO$, mit Orthoameisenester

und Chlorzink in *Hexamethyl*-p-*leukanilin* $CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$, mit Benzotrichlorid in *Malachitgrün* (s. d.) über u. s. w.

Ebenso verhalten sich die homologen Mono- und Dialkylaniline. Es möge noch das

**Methylaethylanilin** $C_6H_5N(CH_3)(C_2H_5)$, Kp. 201°, erwähnt werden. Seine Verbindung mit $CH_3J$ ist identisch mit Dimethylanilinaethyljodid; ebenso ist Methylaethylanilin-aethyljodid identisch mit Diaethylanilin-methyljodid; ferner Methylpropylanilin-aethyljodid identisch mit Aethylpropylanilin-methyljodid (B. **19**, 2785); zu den theoretischen Schlüssen hieraus über die *Gleichwerthigkeit der 5 Stickstoffaffinitäten* vgl. übrigens B. **33**, 1003. Durch Erhitzen mit Kalilauge wird aus diesen Ammoniumjodiden das höhere Alkyl abgespalten.

**Alkylenmono- und -dianiline** entstehen aus Dibromparaffinen mit Anilinen; 1,4-Dibromide reagiren unter Bildung cyclischer Alkylenimide oder Pyrrolidine (vgl. Bd. I), falls nicht in Orthostellung zur Amidogruppe ein Substituent steht (*sterische Hinderung*; vgl. oben S. 81 und B. **32**, 848, 2251).

**Aethylendiphenyldiamin** $C_6H_5NH.CH_2.CH_2.NHC_6H_5$, F. 65°. **Aethylenmonophenyldiamin** $NH_2.CH_2.CH_2.NHC_6H_5$, Kp. 263°, wird mittelst Phtalimidkalium erhalten (B. **24**, 2191). **Trimethylendiphenyldiamin** $C_6H_5NH[CH_2]_3NHC_6H_5$, Kp.$_{16}$ 280—285°, entsteht neben **Trimethylenphenylimin** $C_6H_5N{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2$, Kp.$_{16}$ 130—132°, aus Trimethylenbromid und Anilin. n-**Phenyl-α-methylpyrrolidin** $C_6H_5N{<}^{CH_2-CH_2}_{CH(CH_3)-CH_2}$ Kp.$_{25}$ 134°. **1,4-Pentylendi-o-toluidin** $CH_3C_6H_4NH.CH_2.CH_2CH_2CH(CH_3)NHC_6H_4CH_3$ Kp.$_{23}$ 191 bis 193°.

Weitere cyclische Alkylendianiline, wie $[CH_2]_2{<}^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}{>}CH_2$, F. 124°, und $[CH_2]_3{<}^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}{>}CH_2$, F. 87°, **Diphenylhydro-glyoxaline** und **-pyrimidine**, wurden aus Alkylendianilinen mit Aldehyden erhalten (B. **31**, 3248; **32**, 2256). **Diaethylendiphenyldiamin**, *Diphenylpiperazin* s. Piperazine.

**Alkylidendianiline** werden leicht aus Fettaldehyden (1 Mol.) und Anilinen (2 Mol.) in wässriger Lösung in der Kälte erhalten. Durch Mineralsäuren werden sie zerlegt; die Methylendianiline erfahren durch Erhitzen mit conc. Salzsäure oder den entsprechenden Anilinchlorhydraten, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von Amidobenzylanilinen, eine Umlagerung zu Diamidodiphenylmethanen (vgl. C. 1896 II, 952; B. **33**, 250; s. a. *Benzidinumlagerung*):

$$C_6H_5NH.CH_2.NHC_6H_5 \rightarrow [C_6H_5NH.CH_2.C_6H_4NH_2] \rightarrow NH_2C_6H_4.CH_2.C_6H_4NH_2.$$

Die einfacheren Alkylidendianiline gehen leicht in die Alkylidenmonaniline (s. u.) bezw. deren Umwandlungsproducte über (A. **302**, 335; B. **36**, 41).

**Methylendiphenyldiamin** $CH_2(NHC_6H_5)_2$, F. 65°, Kp.$_{12}$ 160°, gibt bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure neben verschiedenen Spaltungsproducten Diphenyloxyformamidin (S. 90 u. B. **35**, 714); **Methylen-o$_2$- und p$_2$-ditolyldiamin**, F. 52° und 89°. **Aethylidendiphenyldiamin** $CH_3CH(NHC_6H_5)_2$, F. 51°. **Trichloraethylidendiphenamin** $CCl_3CH(NHC_6H_5)_2$, F. 107°.

**Alkylidenmonaniline:** Alkylidenmonaniline entstehen in energischer Reaction durch Vereinigung von äquimolecularen Mengen der Fettaldehyde und Aniline unter Wasseraustritt; die einfachen Körper sind meist unbeständige Oele, die sich sogleich theils polymerisiren, wie das Formaldehydanilin, theils aldolartig condensiren. Mit schwefliger Säure und Natriumbisulfit reagiren die Alkylidenaniline ähnlich wie die Aldehyde, jedoch verläuft die Reaction bei

den Abkömmlingen der höheren homologen Aldehyde complizirter; aus Aethylidenanilin erhält man $CH_3CH<^{NHC_6H_5}_{SO_3H}$, dessen Na-Salz auch aus Acetaldehydnatriumbisulfit mit Anilin entsteht. Blausäure addiren die einfachen sowohl, als die polymeren Alkylidenaniline leicht unter Bildung von Nitrilen der α-Anilidocarbonsäuren, die auch aus den Bisulfit-Additionsproducten mit CNK entstehen. Dagegen addiren die aldolartigen Condensationsproducte Blausäure nicht; diese Körper verhalten sich vielmehr wie zweisäurige disecundäre Basen; auch addiren sie Brom, sind daher wahrscheinlich als Dianilinoderivate der mit den Aldolen isomeren Olefinglycole zu betrachten z. B. $CH_3CH(NHC_6H_5)CH:CH(NHC_6H_5)$; diese Körper condensiren sich unter Anilinabspaltung leicht weiter zu Chinolinderivaten (vgl. *Chinaldinsynthesen* u. B. **25**, 2020; A. **316**, 89; **318**, 58; C. 1902 I, 911).

**Anhydroformaldehydanilin** $(CH_2NC_6H_5)_3$, F. 140°, wird durch Vermengen von Formaldehydlösung mit Anilin unter Kühlung erhalten, gibt durch Reduction Methylanilin, mit Blausäure Anilidoacetonitril. Mit aromatischen Aminen condensiren sich die Anhydroformaldehydaniline bei Gegenwart der Chlorhydrate zu Amidobenzylanilinen: $C_6H_5N:CH_2 + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5NH.CH_2C_6H_4NH_2$ (C. 1900 I, 496).

**Aethylidenanilin** $CH_3CH:NC_6H_5$, Oel, addirt leicht Blausäure zu α-Anilidopropionitril und condensirt sich leicht zu 2 stereoisomeren Modificationen des **β-Anilidobutylidenanilins** $CH_3CH(NHC_6H_5).CH:CHNHC_6H_5$, F. 126° und 85°, von denen die niedriger schmelzende leicht in die höher schmelzende übergeführt werden kann. Beim Erhitzen mit Salz- oder Essigsäure liefern beide Chinaldin, mit salpetriger Säure zwei **Dinitroso**verbindungen, F. 161° und 120° (s. o.); die endständige Anilingruppe ist viel leichter abspaltbar wie die mittelständige. **Aldolanilin** $CH_3CH(OH)CH_2CH:NC_6H_5$, aus Aldol und Anilin, ist ein röthlich gefärbtes, leicht zersetzliches Oel; durch Behandlung mit Schwefelammon wird es in **Thioaldolanilin** $CH_3.CH(OH)CH_2CH{-}NC_6H_5$ (mit S-Brücke zwischen CH und N), F. 92°, umgewandelt (B. **29**, 59). Höhere Homologe Alkylidenaniline und Aldolaniline vgl. auch B. **33**, 3460; **34**, 509; C. 1901 II, 582 u. a. O.

C. **Polyphenylamine.** Die Bildungsweisen und das Verhalten derartiger Verbindungen sollen an dem Di- und Triphenylamin erläutert werden.

**Diphenylamin** $NH(C_6H_5)_2$, F. 54°, Kp. 310°. 1. Diese für die Anilinfarbentechnik wichtige Verbindung ist 1864 von A. W. Hofmann durch Erhitzen von *Anilinblau, Rosanilin* und ähnlichen Farbstoffen zuerst erhalten worden (A. **132**, 160). 2. Es entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Anilinchlorhydrat auf 140° und wird so technisch in grossen Mengen dargestellt:

$$C_6H_5NH_2HCl + C_6H_5NH_2 = NH(C_6H_5)_2 + NH_4Cl.$$

Auf ähnliche Weise hat man homologe *Ditolylamine* u. a. m. bereitet (vgl. C. 1903 I, 85).

3. Diphenylamin bildet sich beim Erhitzen von Anilin und Phenol mit Chlorzink auf 260°. 4. Aehnlich bildet es sich auch beim Erhitzen von Phospham $PN_2H$ mit Phenol auf 200—250° (vgl. C. 1900 I, 743). 5. Es ent-

steht auch aus Brombenzol und Anilin beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350 bis 390° (B. **27**, R. 74).

Diphenylamin ist ein angenehm riechender, krystallinischer Körper. In Wasser ist es nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es stellt eine nur schwache Base dar, deren Salze durch Wasser zerlegt werden. Der Imidwasserstoff ist auch durch Metalle ersetzbar: **Diphenylaminkalium** $(C_6H_5)_2NK$ (C. 1898 II, 1252).

Durch Oxydation von Diphenylamin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geht es in *Diphenyl*-p-*azophenylen* oder *Chinondianil* $C_6H_4\begin{cases}[1]NC_6H_5\\ [4]NC_6H_5\end{cases}$ über (B. **20**, R. 719). Chlor und Brom verwandeln Diphenylamin in Tetra- oder Hexahalogensubstitutionsproducte, Salpetersäure in die Hexanitroverbindung (S. 103). Schwefelsäure löst Diphenylamin, die Lösung färbt sich mit Spuren von Salpetersäure dunkelblau: *Reaction auf Salpetersäure.* — Durch Erhitzen mit Schwefel geht Diphenylamin in *Thiodiphenylamin* $NH{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}S$ (s. d.), den Grundkörper der *Thionin*farbstoffe, mit Fettsäuren auf 300° erhitzt, in *Acridine* (s. d.), wie $N{\lessgtr}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{\gtrless}CH$, über. Das Diphenylamin dient zur Darstellung von *Triphenylrosanilin* (s. d.) oder *Anilinblau.*

**Methyldiphenylamin** $CH_3N(C_6H_5)_2$, Kp. 292°, (A. **235**, 21).

**Triphenylamin** $(C_6H_5)_3N$, F. 127°, destillirt unzersetzt, entsteht durch Erhitzen von Dikaliumanilin (S. 79) oder von Natriumdiphenylamin mit Brombenzol (B. **18**, 2156). Es krystallisirt aus Aether in grossen Tafeln. Löst sich in Schwefelsäure mit violetter, dann dunkelgrüner Farbe. Mit Säuren vermag es keine Salze zu bilden. Durch Nitriren gibt es ein Trinitroproduct, aus dem durch Reduction *Triamidotriphenylamin* gebildet wird (B. **19**, 759). Durch Einwirkung von Phosgen auf Triphenylamin entsteht *Hexaphenylrosanilin* (s. d.).

## Anilinabkömmlinge anorganischer Säuren.

**Aromatische Thionylamine** (Michaelis). Diese den Alkylthionylaminen (Bd. I) entsprechenden Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Thionylchlorid auf primäre Basen, eine für diese Verbindungen kennzeichnende Reaction. Die Thionylaniline bilden meist gelbe, auch unter gew. Druck unzersetzt kochende Flüssigkeiten, die eigenthümlich aromatisch und zugleich nach Chlorschwefel riechen. **Thionylanilin** $C_6H_5N:SO$, Kp. 200°, $D_{15}$ 1,236. **Thionyl-o-chloranilin**, $Kp._{46}$ 207°; m-Verbindung, Kp. 233°; p-Verbindung, F. 36°, Kp 237°. **Thionyl-o-bromanilin**, $Kp._{46}$ 210°; m-Verbindung F. 32°; p-Verbindung F. 60°. **Thionyl-o-nitranilin**, F. 32°.

**Thionyl-o-toluidin**, $Kp._{100}$ 184; m-Verbindung Kp. 220°; p-Verbindung F. 7°, Kp. 224° (A. **274**, 201) u. a. m. Einwirkung von Thionylchlorid auf tertiäre Aniline s. A. **310**, 137.

**Phenylsulfaminsäure** $C_6H_5NHSO_3H$, nur in Form von Salzen bekannt, entsteht 1. bei der Einwirkung von $SO_3$ oder $ClSO_3H$ auf Anilin in Chloro-

formlösung (B. **24**, 360), 2. durch Erhitzen von Anilin mit Amidosulfonsäure (B. **27**, 1244), 3. durch Vereinigung von $\beta$-Phenylhydroxylamin (S. 72) mit $SO_2$. Die Säure wird leicht in o- bez. p-Anilinsulfosäure umgelagert (B. **30**, 2274). **p-Tolylsulfaminsäure** wird aus ihrer Ammoniumsalzlösung durch Säuren gefällt (B. **28**, 3161). **p-Chlorphenylsulfaminsäure** $ClC_6H_4NHSO_3H$ wird beim Erhitzen in p-Chloranilin-o-sulfosäure umgelagert (B. **34**, 2748). Bildung von **Phenylsulfaminsäuren** aus den Anilinen mit $SO_2$ s. C. 1898 II, **195**. **Sulfanilid** $SO_2(NHC_6H_5)_2$ (B. **24**, 362).

Die aromatischen **Nitrosamine** und **Nitroamine** sind später vor den Diazoverbindungen abgehandelt.

**Phosphorphenylamine.** **Phosphazobenzolchlorid** $C_6H_5N:PCl$, F. **136—137°**, wird durch Einwirkung von $PCl_3$ auf Anilinchlorhydrat erhalten; es liefert mit Phenol: **Phenoxylphosphazobenzol** $C_6H_5N:P(OC_6H_5)$, mit Anilin: **Phosphazobenzolanilid** $C_6H_5N:P.NHC_6H_5$ (B. **27**, 490). **Anilidophosphorsäuredichlorid** $C_6H_5NH.POCl_2$, F. 84°, wird aus $POCl_3$ und Anilinchlorhydrat erhalten (B. **26**, 2939). **Orthophosphorsäureanilid** $(C_6H_5NH)_3PO$, F. 208° (A. **229**, 334). **Oxyphosphazobenzolanilid** $C_6H_5NH.PO:NC_6H_5$, F. 357°, ist das Endproduct der Einwirkung von $POCl_3$ auf Anilin (B. **29**, 716; A. **326**, **129**). Aus Anilinchlorhydrat und Phosphorpentachlorid entsteht **Trichlorphosphanil** $C_6H_5N.PCl_3$ (B. **28**, 2212; vgl. C. 1902 II, 355).

**Sulfophosphazobenzolchlorid** $C_6H_5N:PSCl$, F. 149°, Kp. 280—290°, aus $PSCl_3$ und Anilinchlorhydrat (B. **29**, 1239).

**Arsenphenylamine** entstehen bei der Einwirkung von Arsenchlorür oder Arsenbromür auf Anilin in Aether oder Chloroform. **Arsenanilidodichlorid** $C_6H_5NHAsCl_2$, F 87°. **Arsenanilidodibromid**, F. 112°. **Arsendianilidomonochlorid** $(C_6H_5NH)_2AsCl$, F. 127°. **Arsenanilido-dimethylaether** $C_6H_5NHAs(OCH_3)_2$, $Kp._{12}$ 55° (A. **261**, 279).

**Silicotetraphenylamid** $Si(NHC_6H_5)_4$, F. 137° (B. **22**, R. 746), geht beim Erhitzen in **Silicodiphenylimid** $Si(NC_6H_5)_2$ über (C. 1903 I, 572).

## Carbonsäureabkömmlinge der aromatischen primären und secundären Amine.

In der Einleitung zu den Fettsäuren (Bd. I) wurde an dem Beispiel der Essigsäure auseinandergesetzt, welche stickstoffhaltigen Abkömmlinge durch Veränderung der Carboxylgruppe erhalten werden können. Die erste Kategorie von Verbindungen sind die Carbonsäureamide, für die eine verschiedenartige Auffassung möglich ist, entsprechend den Formeln:

$$\text{I. } R'.C\langle^{O}_{NH_2} \quad \text{und II. } R'.C\langle^{O-H}_{NH}.$$

Von der Formel II leiten sich die Imidoaether ab.

Zahlreiche derartige Fettsäureabkömmlinge sind vom Anilin und seinen primären Homologen aus erhalten worden. Für die Säureamide secundärer Basen kommt nur die Formel I in Betracht. Bei einem primären Amin sind die beiden Wasserstoffatome durch Säureradicale ersetzbar.

Die Einführung der zweiten Acidylgruppe wird erleichtert durch o-Substituenten im Anilinkern, welche andrerseits den Eintritt der ersten Acidylgruppe verzögern (C. 1901 I, 836).

Den Säureamiden entsprechen die Thiamide und Isothiamide:

$$\text{I. } R'C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow S}{\searrow NH_2} \text{ und II. } R'C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow SH}{\searrow NH}.$$

An diese Körperklassen schliessen sich die Amidchloride, Imidchloride und die Amidine an.

**Anilide einbasischer Fettsäuren.** Die Anilide oder Phenylamide der Fettsäuren entstehen nach denselben Bildungsweisen (Bd. I) wie die Säureamide selbst: 1. Durch Erhitzen der Anilinsalze der Fettsäuren. 2. Durch Einwirkung von Anilin auf Ester, 3. auf Säurechloride, 4. auf Säureanhydride.

Die Säureanilide sind sehr beständig, meist unzersetzt destillirbar und können direct chlorirt, bromirt und nitrirt werden (S. 82). Sie dienen zur einfachen und raschen Kennzeichnung der aromatischen Basen. Durch Erwärmen mit Alkalien oder durch Erhitzen mit Salzsäure werden die Anilide wieder in ihre Componenten gespalten. Durch Kochen mit Schwefel gehen sie in Benzothiazole (s. d.) über.

Die secundären Anilide bilden, ebenso wie die secundären Alkylaniline (S. 81), durch Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosoanilide (vgl. S. 109). Dieselben geben mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosaminreaction, sind aber weit weniger beständig als die Nitrosamine der secundären Aniline; durch Reductionsmittel wird in ihnen die Nitrosogruppe wieder abgespalten. — Mittelst ClOH- oder BrOH-Salzen lässt sich der Wasserstoff am Stickstoff der Anilide durch Halogen ersetzen: $C_6H_5.NCl.COCH_3$; diese Stickstoffhalogenide lagern sich leicht, besonders unter dem Einfluss von Salzsäure oder Sonnenlicht in kernsubstituirte Aniline um, z. B. $C_6H_5NCl(COCH_3) \longrightarrow Cl[4]C_6H_4NHCOCH_3$ (B. **32**, 3573; C. 1903 I, 21, 141).

**Formanilid** $C_6H_5NH.CHO$, F. 46°, Kp. 284° (A. **270**, 279), entsteht beim Kochen von Anilin mit Ameisensäure oder beim raschen Erhitzen von Anilin mit Oxalsäure. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether.

Salze und Alkylabkömmlinge. Aus der wässerigen Lösung wird durch Natronlauge das **Natriumformanilid** $C_6H_5N:(CHONa)$ krystallinisch gefällt, das mit Jodmethyl das **Methylformanilid** $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow CHO}{\searrow CH_3}$, F. 12,5°, Kp. 253°, ergibt. Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali oder Salzsäure wird letzteres in Säure und Methylanilin gespalten (B. **21**, 1107).

**Silberformanilid** $C_6H_5N:CH(OAg)$ wird aus der alkoholischen Lösung der Natriumverbindung mit Silbernitrat gefällt und geht mit Jodmethyl in **Methylisoformanilid** $C_6H_5.N:CHOCH_3$, Kp. 196°, über, welches beim Erhitzen in das isomere Methylformanilid umgelagert wird (B. **23**, 2274; R. 659; vgl. B. **33**, 1470; C. 1899 I, 981). Dagegen liefert das Silbersalz mit Säurechloriden, wie Benzoylchlorid, N-Derivate (B. **29**, R. 1141). **Aethylisoformanilid**, *Aethoxymethylenanilin* $C_6H_5N:CHOC_2H_5$, Kp. 212°, wird auch durch längeres Kochen

von Anilin mit Orthoameisensäureester neben Diphenylformamidin (S. 90) erhalten (A. **287**, 360). **Phenylimidoformylchlorid-Chlorhydrat** ($C_6H_5N{=}C{<}^{H}_{Cl})_2HCl$ entsteht beim Einleiten von trockener Salzsäure in eine aetherische Lösung von Phenylisocyanid (S. 91) (A. **270**, 303).

**Acetanilid,** *Antifebrin* $C_6H_5NHCOCH_3$, F. 112°, Kp. 304°, entsteht beim Kochen von Anilin mit Eisessig (B. **15**, 1977; Geschwindigkeit der Reaction J. pr. Ch. [2] **26**, 208), aus Anilin und Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder mit Thioessigsäure; letzteres Reagenz hat sich als allgemein sehr geeignet zur Einführung von Acetylgruppen in Aniline erwiesen (B. **35**, 110). Acetanilid entsteht ferner aus Malonanilsäure (S. 100) durch $CO_2$-Abspaltung. Bemerkenswerth ist die Bildung aus dem isomeren Acetophenonoxim durch Schwefelsäure bei 100° (B. **20**, 2581): $C_6H_5C{=}(NOH).CH_3 \longrightarrow C_6H_5NH.CO.CH_3$.

Das Acetanilid bildet aus Wasser krystallisirt, in dem es in der Kälte schwer löslich ist, kleine weisse Blättchen. Es wird als Antipyreticum und Antirheumaticum angewendet. Einwirkung von $PCl_5$ s. A. **184**, 86. Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht Bisthiazol (s. d.).

Salze. Das **Chlorhydrat** wird durch Wasser zerlegt. Beim Erhitzen geht es in Diphenylacetamidin, Flavanilin (s. d.) und Dimethylchinolin über (B. **18**, 1340). Mit Natriumaethylat setzt es sich beim Erhitzen in Aethylanilin und Natriumacetat um (B. **19**, R. 680).

**Natriumacetanilid** $C_6H_5N{:}C(ONa)CH_3$ durch Einwirkung von Natrium auf die Xylollösung von Acetanilid erhalten, liefert mit Jodalkylen Monoalkylacetanilide (B. **10**, 328), aus denen die Monoalkylaniline gewonnen werden können (B. **23**, 2587). Dieselben Acetanilide entstehen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die secundären Basen; dagegen entsteht aus Acetanilid mit Silberoxyd und Jodmethyl **Acetphenylimidomethylaether** $CH_3C{<}^{NC_6H_5}_{OCH_3}$, F. 197° (C. 1901 I, 1043). **Mercurioacetanilid** $(C_6H_5NCOCH_3)_2Hg$ (B. **28**, R. 113).

**Methylacetanilid,** *Exalgin*, F. 101°, Kp. 253° (Antineuralgicum). **Aethylacetanilid,** F. 54°, Kp. 258°. n-Propylacetanilid, F. 47°, Kp. 266° (B. **21**, 1108).

Substituirte Acetanilide. Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure auf Acetanilid entstehen o- und p-Derivate (S. 101).

**Formylacetanilid** $C_6H_5N(COH)(COCH_3)$, F. 56°, aus Mercurioformanilid und Acetylchlorid (B. **29**, R. 1155).

**Diacetanilid** $C_6H_5N(COCH_3)_2$, F. 37°, $Kp._{11}$ 142°, entsteht durch Erhitzen von Acetanilid mit Acetylchlorid auf 170—180° oder mit Essigsäureanhydrid (C. 1897 II, 548) oder auch direct aus Anilin mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid, sowie durch Kochen von Phenylsenföl mit Essigsäureanhydrid (B. **27**, 91; **28**, 1665); es zeigt ähnliche physiologische Wirkungen wie Acetanilid (B. **31**, 2788). Ueber Umlagerung des Diacetanilids in p-Acetamidoacetophenon: $(CH_3CO)_2NC_6H_5 \longrightarrow CH_3CONHC_6H_4COCH_3$ s. C. 1902 II, 355; 1903 I, 1222.

Die Acetverbindungen sind ausgezeichnet durch ihr Krystallisationsvermögen. Sie dienen als Erkennungsmittel für viele primäre und secundäre aromatische Basen. Daher sind die Schmelzpunkte vieler Acetverbindungen im Anschluss an die betreffenden Basen angeführt worden (S. 79, 80).

**Thioanilide** entstehen aus den Aniliden mit $P_2S_5$, aus Amidinen und aus Isonitrilen mit $H_2S$, sowie aus Phenylsenföl mit Magnesiumalkyljodiden (S. 98). **Thioformanilid** $C_6H_5NHCHS$ schmilzt bei **137⁰** unter Zerfall in $H_2S$ und Phenylisocyanid (B. **11**, 338; A. **192**, 85). Homologe Thioformanilide s. B. **18**, 2292.

**Thioacetanilid**, F. 75⁰, geht mit Ferridcyankalium oxydirt in *Aethenylamidothiophenol* $C_6H_4<^{N}_{S}>C.CH_3$ über (B. **19**, 1072; Thioanilide **homologer** Fettsäuren B. **36**, 587). **Methylthioacetanilid**, F. 59⁰, Kp. 290⁰.

**Methylisothioacetanilid** $C_6H_5N:C<^{CH_3}_{SCH_3}$, Kp. 245⁰, **Aethylisothioacetanilid**, Kp. 250⁰, entstehen durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Alkyljodiden auf Thioacetanilid (vgl. *Phenylisothiourethane* S. 93 und *Phenylisothioharnstoffe* S. 94). Beim Schütteln mit Salzsäure werden sie in Anilinchlorhydrat und *Thioessigester* (Bd. I) zerlegt (B. **12**, 1061).

**Phenylirte Amidine der Ameisensäure und Essigsäure.** Ausser nach den Bd. I erwähnten allgemeinen Methoden der Amidinbildung entstehen die phenylirten Amidine durch Einwirkung von $PCl_3$ oder Salzsäure auf das Gemenge von Anilin und Anilid unter Abspaltung von Wasser (B. **15**, 208, 2449):

$$C_6H_5NHCOCH_3 + C_6H_5NH_2 = {C_6H_5NH \atop C_6H_5N} \!\!>\! C.CH_3 + H_2O.$$

Sie sind schwache Basen und vereinigen sich mit 1 Aeq. Salzsäure zu Salzen. Beim Kochen mit Alkohol zerfallen sie in Anilin und Säureanilide.

**Diphenyl-formamidin**, *Methenyldiphenyldiamin* $C_6H_5N:CH.NHC_6H_5$, F. 135⁰, entsteht auch beim Erhitzen von Anilin mit Chloroform oder Ameisensäure auf 180⁰, aus Blausäuresesquichlorhydrat $(CNH)_2(HCl)_3$ mit Anilin (B. **35**, 2498) und beim Kochen von Phenylisocyanid $C_6H_5.NC$ mit Anilin. Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln und destillirt gegen 250⁰ unter theilweiser Zersetzung in Benzonitril und Anilin.

Diarylformamidine sind vor den Amidinen der höheren Carbonsäuren durch Reactionsfähigkeit ausgezeichnet; mit der $CH_2$-Gruppe von Malonester, Acetessigester und ähnlichen Substanzen reagiren sie unter Anilinabspaltung und Bildung von Anilinomethylenderivaten wie $C_6H_5NHCH:C(CO_2R)_2$ Anilinomethylenmalonester, $C_6H_5NHCH:C(COCH_3)CO_2R$ Anilinomethylenacetessigester u. s. w. (B. **35**, 2505).

**Diphenyloxyformamidin** $C_6H_5N:CH.N(OH)C_6H_5 + H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 131⁰; entsteht aus Methylisoformanilid (S. 88) mit β-Phenylhydroxylamin sowie aus Methylendiphenylhydroxylamin durch $H_2O$-Entziehung mittelst wasserfreiem Kupfersulfat. Es wird durch Essigsäureanhydrid in Diphenylharnstoff $C_6H_5NH.CO.NHC_6H_5$ umgelagert (B. **35**, 1451, 1874)

**Diphenyl-aethenylamidin** schmilzt bei 131⁰. **Phenyl-aethenylamidin** $C_6H_5.N:C(NH_2).CH_3$, aus Acetonitril und HCl-Anilin (A. **184**, 362; **192**, 25) (Bd. I) ist flüssig.

**Phenylisuretin** $C_6H_5NH.CH:NOH$, F. 138⁰ u. Z., aus Formylchloridoxim (Bd. I) mit Anilin (B. **27**, R. 745).

**Phenylirte Carbylamine** (Bd. I). **Phenylisocyanid,** *Phenylcarbylamin* $C_6H_5N:C$, kocht unter gewöhnlichem Druck bei 166⁰, wobei starke Polymerisation eintritt, unter 20 mm bei 64⁰ unverändert. Die farblose Flüssigkeit färbt sich bald hellblau, schliesslich dunkelblau und verharzt, $D_{15}$ 0,977. Das Phenylisocyanid entsteht aus Anilin und Chloroform mit alkoholischem Kali, ferner beim Erhitzen von Thioformanilid (S. 90). Das Phenylcarbylamin riecht abscheulich und anhaftend, schmeckt bitter, verursacht Speichelfluss und Kopfschmerzen. Es zeigt folgendes Verhalten: 1. Durch Erhitzen auf 220⁰ lagert es sich in *Benzonitril* $C_6H_5CN$ um. 2. Nascirender Wasserstoff verwandelt es in *Methylanilin*. 3. Mit Salzsäure in trockenem Aether gibt es *Phenylimidoformylchlorid* (S. 89): 4. mit Eisessig: *Formanilid;* 5. mit $H_2S$ bei 100⁰: *Thioformanilid* (mit Thioessigsäure entsteht Acetanilid: B. **32**, 1425); 6. mit Schwefel bei 130⁰: *Senföl;* 7. mit Anilin bei 170⁰: *Diphenylformamidin;* 8. mit Chlor: *Isocyanphenylchlorid* oder *Phenylimidocarbonylchlorid* (S. 98); 9. mit Phosgen: *Mesoxanilimidchlorid* $C_6H_5N{=}CCl\,CO.CCl{=}NC_6H_5$; 10. mit Acetylchlorid: *Brenztraubensäureanilidchlorid* (Nef, A. **270**, 274). **o-Tolylisocyanid,** $Kp._{16}$ 75⁰, $D_{24}$ 0,968. **p-Tolylisocyanid,** $Kp._{32}$ 99⁰ (B. **27**, R. 792.)

**Phenylaminabkömmlinge von Oxysäuren.** Diese Verbindungen sind zu einigen Condensationsreactionen fähig, an denen sich oft das in Orthostellung zum Stickstoff befindliche Benzolwasserstoffatom betheiligt, so dass heterocyclische Verbindungen entstehen. Die Säuren werden durch Erhitzen der entsprechenden Halogenfettsäuren mit Anilinen erhalten (vgl. B. **30**, 2303, 2464, 3169; **31**, 2678); ihre Nitrile entstehen durch Addition von Blausäure an die Alkylidenaniline, aus den Bisulfit-Additionsproducten der letzteren (S. 85) mit CNK (C. 1902 II, 315) oder Erhitzen der Aldehydcyanhydrine mit Anilin.

**Anilidoessigsäure,** *Phenylglycocoll, Phenylglycin* $C_6H_5NHCH_2CO_2H$, F. 127⁰, entsteht durch Erhitzen von Chlor- oder Bromessigsäure mit Anilin und Wasser (B. **10**, 2046; **21**, R. 136). Ihre Alkylester erhält man aus Diazoessigester (s. Bd. I) und Anilin. **Nitril,** F. 43⁰, aus Anhydroformaldehydanilin mit absol. Blausäure oder dessen Bisulfitverbindung mit CNK, sowie aus Glycolsäurenitril mit Anilin (C. 1902 II, 315; 1903 I, 208). Durch Erhitzen der freien Säure auf 150⁰ wird das **Diphenylglycinanhydrid** oder **Diphenyldiacipiperazin** $C_6H_5N{<}{CH_2{-}CO \atop CO{-}CH_2}{>}NC_6H_5$, F. 263⁰, erhalten (B. **25**, 2270). Phenylglycin und **Bromacetanilid** $C_6H_5NHCO.CH_2Br$, F. 131⁰, geben beim Schmelzen mit Aetzkali oder Natriumamid an der Luft Indigo (s. d.). Durch Destillation des anilidoessigsauren Calciums mit Calciumformiat entsteht Indol $C_6H_4{<}{CH \atop NH}{>}CH$ (s. d.).

Neben Phenylglycin entsteht aus Anilin und Chloressigsäure **Diglycolphenylamidsäure,** *Anilinodiessigsäure* $C_6H_5N(CH_2COOH)_2$, F. 150—155⁰; gibt bei der Oxydation mit $MnO_4K$ **Formylphenylglycin** $C_6H_5N(CHO)CH_2COOH$, F. 125⁰, das besser aus Phenylglycin durch Erhitzen mit Ameisensäure gewonnen wird (B. **34**, 1647). **Diglycolphenylamidsäureanhydrid** $C_6H_5N(CH_2CO)_2O$, F. 148⁰ (B. **25**, 2272), **Imid** $C_6H_5N(CH_2CO)_2NH$. F. 158⁰ (B. **22**, 1809), **Anil** $C_6H_5N(CH_2CO)_2NC_6H_5$, F. 152⁰ (B. **22**, 1802). Isomer mit der Diglycolphenylamidsäure ist die **Diglycolanilsäure** $O{<}{CH_2CONHC_6H_5 \atop CH_2CO_2H}$, F. 118⁰, aus Diglycolsäureanhydrid und Anilin. Sie geht mit Acetylchlorid in das **Diglycolsäureanil** $O(CH_2CO)_2NC_6H_5$, F. 116⁰, über, das mit dem Diglycolphenylamidsäureanhydrid isomer ist (A. **273**, 66). **Thiodiglycol-anilsäure** und **-anilid** (A. **273**, 70).

**o-Nitrophenylglycin** $NO_2[2]C_6H_4[1]NHCH_2CO_2H$, F. 193⁰, (vgl. *Chinoxaline).*

**α-Anilidopropionsäure,** *Phenylalanin* $C_6H_5NHCH(CH_3)COOH$, F. 162⁰, wird aus ihrem Nitril, dem Umsetzungsproduct von Aethylidencyanhydrin mit Anilin, sowie von Aethylidenanilin mit Blausäure erhalten (B. **15**, 2036; **23** 2010; **25**, 2032). **β-Anilidopropionsäureester,** $Kp._{18}$ 175⁰, aus β-Jodpropionsäureester (B. **29**, 514). β-Anilinofettsäuren entstehen auch durch Anlagerung von Anilin an Olefincarbonsäuren B. **36**, 1262.

**Anilinabkömmlinge von Ketoncarbonsäuren. Brenztraubensäureanilid** $CH_3.CO.CONHC_6H_5$, F. 104⁰. **Brenztraubensäureanilidchlorid** $CH_3.CO.CCl:NC_6H_5$, $Kp._{13}$ 136⁰, aus Phenylcarbylamin (S. 91) und Acetylchlorid (A. **270**, 299). **Anilbrenztraubensäure** $C_6H_5N:C{<}^{CH_3}_{CO_2H}$ F. 122⁰ u. Z. entsteht aus Anilin und Brenztraubensäure in Aether (A. **268**, 126) und geht leicht in *Aniluvitoninsäure* (s. d.), ein Chinolinderivat, über.

**Acetessigsäureanilid** $CH_3CO.CH_2CONHC_6H_5$, F. 85⁰, entsteht aus Acetessigester und Anilin bei 130⁰, es lässt sich durch conc. Schwefelsäure zu *γ-Methylcarbostyril* (s. d.), condensiren. **Anilacetessigester,** *β-Phenylimidobuttersäureester* $C_6H_5N:C{<}^{CH_2CO_2C_2H_5}_{CH_3}$ oder **β-Anilidocrotonsäureester** $C_6H_5NHC{<}^{CHCO_2C_2H_5}_{CH_3}$, $Kp._{16}$ 165⁰, entsteht aus Anilin und Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur; er addirt Blausäure wie die Alkylidenaniline (S. 85), was für die Anil-Formel spricht (B. **35**, 2080). Durch Alkalien und Säuren wird er in seine Generatoren gespalten. Er lässt sich durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zu *γ-Oxychinaldin* (s. d.) und *Phenyllutidoncarbonsäure* (s. d.) condensiren (B. **20**, 947, 1398; **22**, 83). Aehnlich verhalten sich die Tolylamidoverbindungen (B. **21**, 523).

**Anilinderivate der Kohlensäure.**

Die zahlreichen hierher gehörigen Verbindungen werden in derselben Reihenfolge abgehandelt wie die Amin- und Alkylaminderivate der Kohlensäure, mit denen sie sich auf diese Weise am übersichtlichsten vergleichen lassen (s. Bd. I).

**Carbanilsäure,** *Phenylcarbaminsäure* ist in freiem Zustand nicht bekannt. Ihre Ester, die **Phenylurethane,** entstehen: 1. aus Anilin und Chlorkohlensäureestern (B. **18**, 978), 2. aus Carbanil und Alkoholen (B. **3**, 654). 3. Aus Harnstoffchloriden und Alkoholen (B. **24**, 2108). 4. Aus Benzoylazid mit Alkoholen (vgl. Bd. I u. B. **29**, R. 181). **Methylester** $C_6H_5NH.CO_2CH_3$, F. 47⁰, geht mit Schwefelsäure in Amidosulfobenzoësäuren über (B. **18**, 980). **Aethylester,** F. 52⁰.

**Harnstoffchloride** entstehen aus secundären aromatischen Basen und Phosgen in Benzollösung (B. **23**, 424). **Phenylharnstoffchlorid** und **-bromid** $C_6H_5NH.COBr$, F. 67⁰, vgl. R. **28**, R. 777. **Methylphenylharnstoffchlorid** $(CH_3)(C_6H_5)N.COCl$, F. 88⁰, Kp. 280⁰. **Diphenylharnstoffchlorid** $(C_6H_5)_2N.COCl$, F. 85⁰. Mit Benzol und Aluminiumchlorid gehen sie in die Amide von Benzoësäure über (B. **20**, 2118; **24**, 2108) s. Synthesen der aromatischen Carbonsäuren. Mit Natrium in Aether entsteht aus **Di-p-tolylharnstoffchlorid, F. 102⁰**, ein tetrasubstituirtes Oxamid (S. 100) (B. **25**, 1819, 1825).

**Phenylirte Harnstoffe. Phenylharnstoff** $NH_2CONHC_6H_5$, **F. 144⁰**, entsteht 1. aus Cyansäure und Anilin durch Verdampfen einer Lösung von Anilinchlorhydrat mit Kaliumisocyanat (B. **9**, 820); 2. aus Ammoniak und *Carbanil* (S. 97).

Sym. Alkylphenylharnstoffe entstehen durch Einwirkung von Anilin auf Isocyansäureester oder von Phenylisocyanat (S. 97) auf Alkylamine. Sym. **Aethylphenylharnstoff** $C_2H_5NHCONHC_6H_5$, F. 99⁰.

Asym. Alkylphenylharnstoffe, aus Alkylanilinchlorhydrat und Kaliumisocyanat: **as-Aethylphenylharnstoff**, F. 62⁰.

Sym. **Diphenylharnstoff, Carbanilid** $CO(NHC_6H_5)_2$, F. 235⁰, Kp. 260⁰, entsteht: 1. aus Phosgen und Anilin (B. **16**, 2301); 2. aus Phenylisocyanid und Anilin (A. **74**, 15); 3. aus s-Diphenylsulfoharnstoff mit Quecksilberoxyd oder alkoh. Kalilauge (A. **70**, 148); 4. aus Anilin und Harnstoff bei 170⁰; 5. aus Monophenylharnstoff und Anilin bei 190⁰ (B. **9**, 820); 6. aus Diphenylcarbonat mit Anilin bei 170⁰ (B. **18**, 516). Das Carbanilid bildet seideglänzende Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löslich sind.

**as-Diphenylharnstoff** $NH_2CON(C_6H_5)_2$, F. 189⁰, zerfällt beim Erhitzen schliesslich in Diphenylamin und Cyansäure. Er entsteht aus Diphenylharnstoffchlorid mit alkoh. Ammoniak bei 100⁰.

**Triphenylharnstoff** $C_6H_5NH.CO.N(C_6H_5)_2$, F. 132⁰ und **Tetraphenylharnstoff** $(C_6H_5)_2N.CO.N(C_6H_5)_2$, F. 183⁰, sind ebenfalls aus Diphenylharnstoffchlorid erhalten worden (B. **9**, 398).

**Cyclische Alkylenphenylharnstoffabkömmlinge** (vgl. Bd. I): **Aethylenphenylharnstoff** s. B. **24**, 2192. Trimethylenphenylharnstoff (B. **23**, 1173). **Aethylencarbanilid** $CO<\begin{matrix}N(C_6H_5)CH_2\\N(C_6H_5)CH_2\end{matrix}$, F. 183⁰ (B. **20**, 781). **Trimethylencarbanilid**, F. 153⁰ (B. **20**, 783).

**Ureïde der phenylirten Harnstoffe** von Monocarbonsäuren. **Acetylphenylharnstoff** $CH_3CONH.CO.NHC_6H_5$, F. 183⁰. **Acetylcarbanilid** $C_6H_5NH.CO.N(COCH_3)C_6H_5$, F. 115⁰ (B. **17**, 2882).

**Ureïde von Oxysäuren.** **Glycolylphenylharnstoff**, *Phenylhydantoïn*, F. 194⁰, aus Phenylglycin und Harnstoff bei 160⁰, sowie aus Chloracetylurethan mit Anilin (C. 1899 II, 420; J. pr. Ch. [2] **66**, 231). **Diphenylhydantoïn**, F. 139⁰ (B. **25**, 2274).

**Phenylirte Pseudoharnstoffderivate** entstehen aus phenylirten Cyanamiden (S. 98) mit Alkoholen und HCl, ähnlich wie die Imidoaether aus Nitrilen: **Methylphenylisoharnstoff** $C_6H_5NHC(OCH_3):NH$ s. C. 1901 II, 919. **Aethylisophenylharnstoff** $C_6H_5NH.C(OC_2H_5):NH$, Kp.$_{19}$ 138⁰. **Aethylisophenylmethylharnstoff** $C_6H_5N(CH_3).C(OC_2H_5):NH$, Kp.$_{21}$ 137⁰ (B. **32**, 1494; **33**, 807). — **Aethylisodiphenylharnstoff**, *Anilidophenylcarbaminsäureaethylaether* $C_6H_5N:C(OC_2H_5)NHC_6H_5$, Oel, Kp.$_{20}$ 200⁰. **Methylisoditolylharnstoff**, F. 48⁰, Kp.$_{11}$ 199⁰, entstehen aus den Carbodiphenylimiden (S. 99) mit Alkohol bei 180—190⁰ oder besser mit Natriumalkoholaten, geben mit Salzsäure Additionsprodukte, durch Säuren werden sie leicht gespalten, gegen Alkalien und Amine sind sie sehr beständig (C. 1899 I, 828).

**Phenylirte Ureïde der Kohlensäure.** **Phenylallophansäureester** $C_6H_5NH.CO.NHCO_2C_2H_5$, F. 120⁰ (J. pr. Ch. [2] **32**, 18). **Diphenylallophansäure** s. B. **4**, 246. **Diphenylbiuret** $C_6H_5NH.CONH.CO.NHC_6H_5$, F. 210⁰ (B. **4**, 265). **Triphenylbiuret**, F. 147⁰ (B. **4**, 250).

**Phenylirte Hydroxylamin- und Hydrazinderivate des Harnstoffs.** **Phenylhydroxylharnstoff** $C_6H_5NH.CO.NHOH$ schmilzt bei 140⁰ unter Zersetzung, entsteht aus Carbanil und Hydroxylaminchlorhydrat (A. **263**. 264).

**Phenylsemicarbazid**, *Phenylcarbaminsäurehydrazid* $C_6H_5NH.CO.NH.NH_2$, F. 120⁰, isomer mit Carbaminsäurephenylhydrazid (s. d.), entsteht aus seinem

Acetylderivat, F. 169°, das sich beim Kochen von Benzazid mit Acethydrazid in Acetonlösung unter Stickstoffentwicklung bildet:

$$C_6H_5CON_3 + NH_2NH.COCH_3 = C_6H_5NH.CO.NHNH.COCH_3 + N_2.$$

Am besten wird es aus Phenylharnstoff mit Hydrazinhydrat dargestellt. **Hydrazidicarbonanilid** $C_6H_5NH.CO.NHNH.CONHC_6H_5$, F. 245°, aus Phenylsemicarbazid durch Erhitzen, wird durch Salpetersäure zu **Azodicarbonanilid** $C_6H_5NHCO.N{:}N.CONHC_6H_5$, F. 183°, oxydirt. **Phenylcarbaminsäureazid** $C_6H_5NH.CON_3$, F. 104°, wird im Gegensatz zu anderen Carbonsäureaziden durch Wasser oder Alkohol zu Stickstoffwasserstoffsäure und Carbaminsäure, bez. deren Ester gespalten (J. pr. Ch. [2] **58**, 205).

**Phenylirte Abkömmlinge der Thiocarbaminsäuren und des Thioharnstoffs.** **Phenylcarbaminsäurethiomethylester** $C_6H_5NH.COSCH_3$, F. 83°, und **Aethylester**, F. 74°, entstehen aus Diphenylamidinthioalkylen (S. 96) beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° (B. **15**, 339).

**Phenylsulfurethan**, *Xanthogenanilid, Thiocarbanilsäureaethylester* $C_6H_5NHCS.OC_2H_5$ oder $C_6H_5N{=}C(SH)OC_2H_5$, F. 71°, entsteht aus Phenylsenföl mit Alkohol bei 120° oder mit alkoh. Kali. Mit primären und secundären Basen setzt es sich zu Phenylsulfoharnstoffen um. Beim Destilliren zerfällt es in Phenylsenföl und Alkohol (B. **15**, 1307, 2164). Mit Ferridcyankalium alkalisch oxydirt geht es in *Aethoxysenföl* oder *Aethoxybenzothiazol* $C_6H_4{<}{}^{N}_{S}{>}C.OC_2H_5$ (s. d.) über. Es löst sich ähnlich den Phenylthioharnstoffen (s. u.) in Alkalien und bildet auch mit Silber, Quecksilber und Blei Metallverbindungen.

**Phenylimidothiocarbonsäure** $C_6H_5N{:}C{<}{}^{OH}_{SH}$ ist nicht bekannt, ihre Aether entstehen durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Metallverbindungen der Phenylsulfurethane oder auf die freien Phenylsulfurethane; ähnlich verhalten sich die Thioacetanilide (S. 90) und die Phenylsulfoharnstoffe (s. u.). Aethylmethylester $C_6H_5N{:}C{<}{}^{OC_2H_5}_{SCH_3}$, Kp. 260° u. Z., Diaethylester, F. 30° (A. **207**, 148).

**Phenyldithiocarbaminsäure-Abkömmlinge.** Die freie Säure zerfällt aus dem Kaliumsalz abgeschieden in Anilin und Schwefelkohlenstoff. Ihr Kaliumsalz $C_6H_5NHCSSK$ entsteht beim Kochen von xanthogensaurem Kalium mit Anilin. Es bildet goldgelbe Krystalle (B. **24**, 3022). Das Ammoniumsalz $C_6H_5NHCSSNH_4$ entsteht aus Anilin, Schwefelkohlenstoff und wässrigem Ammoniak (J. pr. Ch. [2] **65**, 369).

**Phenyldithiocarbaminsäuremethylester**, F. 87°, und **Phenyldithiourethan**, F. 60°, entstehen beim Erwärmen von Phenylsenföl mit Mercaptanen, Generatoren, in die sie sich beim Erhitzen auf höhere Temperaturen wieder spalten. Sie lösen sich in Alkalien. **Aethylphenyldithiourethan** $(C_2H_5)C_6H_5NCSSC_2H_5$, F. 68°, Kp. 310°, aus Diphenylpseudoaethylthioharnstoff (vgl. S. 96) mit $CS_2$ bei 160°. Diese Verbindung ist sehr beständig, löst sich nicht mehr in Alkalien und wird durch HgO oder alkalische Bleilösung nicht entschwefelt. Beim Erhitzen mit Methyljodid bilden die Phenyldithiourethane, ähnlich dem Phenylsulfurethan und Diphenylsulfoharnstoff Additionsproducte (B **15**, 568, 1308).

**Phenylthiuramsulfür** $S(CSNHC_6H_5)_2$, F. 137° (B. **24**, 3023).

**Methylphenylthiocarbaminchlorid** $(CH_3)C_6H_5N.CSCl$, F. 35°, aus Methylanilin und Thiophosgen (B. **20**, 1631).

**Phenylsulfoharnstoffe** (1): **Phenylsulfoharnstoff**, *Sulfocarbanilamid* $NH_2CSNHC_6H_5$, F. 154°, aus Phenylsenföl und Ammoniak oder aus phenyl-

dithiocarbaminsauren-Ammonium (s. o.) mit Bleicarbonat (J. pr. Ch. [2] **65**, 369). Durch Kochen mit Silbernitrat geht er in Phenylharnstoff (S. 92) über, mit HgO in Phenylcyanamid. Mit Brom in Chloroformlösung liefert der Phenylthioharnstoff, in der Pseudoform reagirend, das Bromid eines Disulfids $C_6H_5N:C(NH_2)SSC(NH_2):NC_6H_5$, F. 128⁰ (B. **34**, 3130); mit Jodmethyl vereinigt er sich zum Jodhydrat des n-Phenylmethylpseudothioharnstoffs (s. u.); mit Essigsäureanhydrid entsteht zunächst der labile **as-Phenylacetylthioharnstoff** $C_6H_5N(COCH_3)CSNH_2$, F. 145⁰, der sich schon beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die sym. Form $C_6H_5.NH.CSNHCOCH_3$, F. 171⁰, umlagert (C. 1902 I, 1300). Diese Reactionen sind von allgemeinerer Anwendbarkeit bei aromatischen Thioharnstoffen.

s-**Diphenylsulfoharnstoff**, *Sulfocarbanilid* $C_6H_5NHCSNHC_6H_5$, F. 151⁰, farblose glänzende Blättchen, die sich leicht in Alkohol lösen (B. **19**, 1821). Er entsteht 1. aus Phenylsenföl (S. 98) und Anilin in alkoholischer Lösung, 2. durch Kochen von Anilin und $CS_2$ unter Entziehung von $H_2S$. Die Bildung des Harnstoffs wird dabei durch Zusatz von Schwefel sehr begünstigt (B. **32**, 2245).

Reactionen des Sulfocarbanilids sind in grosser Zahl bekannt geworden: 1. Jod verwandelt es in Sulfocarbanil (S. 98) und α-Triphenylguanidin (S. 97). 2. Durch Kochen mit conc. Salzsäure wird es in Phenylsenföl und Anilin gespalten. Gemischte sym. Sulfocarbanilide, wie $C_6H_5NH.CSNH.C_6H_4C_2H_5$, liefern bei dieser Spaltung zwei verschiedene Senföle und zwei verschiedene Basen (B. **16**, 2016). 3. Durch Entschwefeln mit HgO geht es in den sym. Diphenylharnstoff (S. 93) über. 4. In Benzollösung entsteht mit HgO Carbodiphenylimid (S. 99). 5. Mit Ammoniak und PbO entsteht Diphenylguanidin, mit Anilin: Triphenylguanidin, mit Hydroxylamin: Oximidodiphenylharnstoff $(C_6H_5NH)_2C:NOH$, mit Hydrazinhydrat bei Gegenwart von Alkali: Amidodiphenylguanidin (S. 97) u. a. m.

Phenyl- und sym. Diphenylsulfoharnstoffe lösen sich in Alkalien zu Salzen, in denen das Metall am Schwefel steht (vgl. Thioacetanilid S. 90).

Ueber Alkylphenylsulfoharnstoffe s. B. **17**, 2088; **23**, 815; **26**, 1686. **as-Diphenylsulfoharnstoff**, F. 198⁰, aus Diphenylaminrhodanid (B. **26**, R. 607). **Triphenylthioharnstoff**, F. 152⁰ (B. **17**, 2092). **Tetraphenylthioharnstoff** $(C_6H_5)_2N.CS.N(C_6H_5)_2$, F. 195⁰, entsteht durch Erhitzen von *Triphenylguanidin* (S. 97) mit $CS_2$ (B. **15**, 1530).

**Phenylsulfhydantoïne.** Während sich das früher für Thio- oder Sulfhydantoïn gehaltene Product als Pseudothiohydantoïn erwies, sind aromatische Phenylsulfhydantoïne bekannt geworden (B. **24**, 3278):

**Phenyl-α-methylsulfhydantoïn** $SC\begin{matrix} \diagup N(C_6H_5).CO \\ \diagdown NH\text{——}CHCH_3 \end{matrix}$ oder

$HSC\begin{matrix} \diagup N(C_6H_5).CO \\ \diagdown N\text{——}CHCH_3 \end{matrix}$ F. 184⁰, aus Phenylsenföl und Alanin durch Zusammenschmelzen.

**Phenylirte Pseudosulfoharnstoffderivate.** Man erhält derartige Verbindungen z. B. aus Phenyl- und sym. Diphenylsulfoharnstoff durch Einwirkung von Alkyljodiden und Aetzkali oder besser beim Erwärmen mit Alkyljodiden oder -bromiden in alkoholischer Lösung (B. **25**, 48). In letzterem Fall entsteht das Jodhydrat einer Base, die mit Natriumcarbonatlösung abgeschieden wird und von neuem Halogenalkyl zu addiren vermag. Beim Erwärmen mit alkohol. Kali spalten die Imidophenylcarbaminsäurethioester Mercaptane ab.

**n-Phenylmethylpseudothioharnstoff,** *Imidophenylcarbaminsäurethiomethylester* $\frac{C_6H_5NH}{NH}\!\!>\!CSCH_3$, F. 71⁰. Sym. **Diphenylpseudomethylthioharnstoff,** *Phenylimidophenylcarbaminsäurethiomethylester* $\frac{C_6H_5NH}{C_6H_5N}\!\!>\!C.SCH_3$, F. 110⁰. Beide liefern beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Phenylcarbaminsäurethiomethylester (S. 94), woraus die Stellung der Methylgruppe am Schwefel folgt. Mit alkohol. Ammoniak bei 120⁰ entstehen Phenylguanidine (S. 97) und Mercaptan. Mit $CS_2$ erhitzt geht der Diphenylpseudomethylthioharnstoff in Phenylsenföl (S. 98) und Phenyldithiocarbaminsäureester (S. 94) über (B. **15**, 343). Der Phenylpseudomethylthioharnstoff gibt mit Acetylchlorid wie der Phenylthioharnstoff (S. 95) zunächst ein as-Acetylderivat, F. 86⁰, das beim Erhitzen in die sym. Form übergeht (C. 1902 I, 1300).

Mit $CH_2J_2$, $CH_2Br.CH_2Br$, $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$ liefert der Diphenylthioharnstoff cyclische Abkömmlinge des Pseudosulfoharnstoffs (B. **21**, 1872):

$C_6H_5N{:}C\!<\!\begin{smallmatrix}N(C_6H_5)\\S\end{smallmatrix}\!>\!CH_2$ $\quad C_6H_5N{:}C\!<\!\begin{smallmatrix}N(C_6H_5).CH_2\\S\text{———}CH_2\end{smallmatrix}$ $\quad C_6H_5N{:}C\!<\!\begin{smallmatrix}N(C_6H_5).CH_2\\S\text{—}CH_2\text{—}CH_2\end{smallmatrix}$

Der Aethylenabkömmling enthält den sog. Thiazolring, der Trimethylenabkömmling den nächst höheren, mit dem Thiazolring homologen Penthiazolring.

**Pseudo-phenylthiohydantoïnsäure** $HN{:}C\!<\!\begin{smallmatrix}NHC_6H_5\\SCH_2CO_2H\end{smallmatrix}$, F. 150⁰ (vgl. C. 1898 II, 296), und **Pseudo-diphenylthiohydantoïnsäure** $C_6H_5N{:}C\!<\!\begin{smallmatrix}NHC_6H_5\\SCH_2CO_2H\end{smallmatrix}$ entstehen aus Phenyl- und Diphenylthioharnstoff mit Chloressigsäure. Durch Abspaltung von Wasser gehen diese Verbindungen in Pseudothiohydantoïne über:

Lab.-**Pseudo-phenylthiohydantoïn** $HN{:}C\!<\!\begin{smallmatrix}N(C_6H_5).CO\\S\text{———}CH_2\end{smallmatrix}$, F. 148⁰, entsteht auch aus **Rhodanacetanilid** $CNS.CH_2CONHC_6H_5$, F. 91⁰, durch Erwärmen auf 100⁰ und geht bei höherem Erhitzen in ein stabiles Isomeres $C_6H_5N{:}C\!<\!\begin{smallmatrix}NH.CO\\S\text{—}CH_2\end{smallmatrix}$, F. 178⁰, über; beim Kochen mit Salzsäure gibt letzteres unter intermediärer Aufspaltung zu Pseudophenylthiohydantoïnsäure ein Gemisch von Senfölessigsäure (Bd. I) und Phenylsenfölessigsäure $CO\!<\!\begin{smallmatrix}N(C_6H_5)CO\\S\text{———}CH_2\end{smallmatrix}$ (C. 1902 II, 792). Letztere entsteht auch durch Spaltung des **Pseudodiphenylthiohydantoïns** $C_6H_5N{:}C\!<\!\begin{smallmatrix}N(C_6H_5).CO\\S\text{———}CH_2\end{smallmatrix}$, F. 176⁰.

**Hydroxylamin- und Hydrazinderivate der phenylirten Thioharnstoffe: Phenylhydroxylthioharnstoff** $C_6H_5NHCSNHOH$, F. 106⁰, aus Hydroxylamin und Phenylsenföl, zersetzt sich leicht in $H_2O$, S und Phenylcyanamid (B. **24**, 378).

**Phenylthiosemicarbazid,** *Phenylthiocarbaminsäurehydrazid* $C_6H_5NH.CS.NH.NH_2$, F. 140⁰ u. Z., entsteht aus Phenylsenföl und Hydrazinhydrat, sowie aus Diphenylsulfoharnstoff mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung (B. **33**, 1058). Es setzt sich mit Aldehyden unter Bildung von Phenylthiosemicarbazonen um. Seine Acidylderivate liefern unter Wasserabspaltung leicht Thiobiazoline (s. d.); ein eigenthümliches Verhalten zeigt das Benzoylderivat, indem es durch $H_2O$-Ab-

spaltung mittelst Acetylchlorid ein Phenylimidophenylthiobiazolin, mittelst Benzoylchlorid aber ein Diphenyltriazolmercaptan (s. Triazole) liefert (B. **29**, 2914):

$$C_6H_5N{:}C\begin{matrix}\diagup NH-N \\ \diagdown S-\ddot{C}.C_6H_5\end{matrix} \leftarrow C_6H_5NH.CS.NHNH.COC_6H_5 \rightarrow C_6H_5N\begin{matrix}\diagup C(C_6H_5){:}N \\ \diagdown HSC=\!=\!=N\end{matrix}$$

**Phenylirte Guanidinderivate:** **Diphenylguanidin,** *Melanilin* $NH{:}C(NHC_6H_5)_2$, F. 147°, entsteht aus Cyananilid (S. 98) und Anilinchlorhydrat, also auch durch Einwirkung von Chlorcyan auf trockenes Anilin. Es ist, wie das Guanidin selbst, eine einsäurige Base. Durch $CS_2$ wird es in Diphenylsulfoharnstoff und Rhodanwasserstoff zersetzt.

**α-Triphenylguanidin** $C_6H_5N{:}C(NHC_6H_5)_2$, F. 143°, entsteht beim Erhitzen von Diphenylharnstoff oder Diphenylsulfoharnstoff für sich oder mit Kupfer auf 140°, ferner durch Erwärmen der alkoh. Lösung von Diphenylsulfoharnstoff und Anilin mit $Pb(OH)_2$ (C. 1902 II, 795) oder HgO, oder durch Kochen derselben mit Jodlösung. $CS_2$ spaltet es in Diphenylsulfoharnstoff und Phenylsenföl (S. 98).

**β-Triphenylguanidin** $NH{:}C\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5)_2 \\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix}$, F. 131°, ist durch Erhitzen von Cyananilid mit Diphenylaminchlorhydrat erhalten worden. $CS_2$ spaltet es in Diphenylamin, Phenylsenföl und Rhodanwasserstoff.

Sym. **Tetraphenylguanidin** $NH{:}C[N(C_6H_5)_2]_2$, F. 130°, entsteht durch Einwirkung von CNCl auf Diphenylamin bei 170°.

**Amidodiphenylguanidin** $C_6H_5N{:}C(NHC_6H_5)NH.NH_2$, F. 99°, entsteht aus Diphenylthioharnstoff mit Hydrazinhydrat in alkoholisch-alkalischer Lösung (während ohne Alkali Phenylthiosemicarbazid entsteht); es ist eine starke Base, mit Anilinen liefert es Additionsproducte, mit Carbonsäuren und mit salpetriger Säure condensirt es sich zu Triazol- bez. Tetrazolderivaten (B. **33**, 1058; **35**, 1710, 1716).

**Diphenyloxyguanidin,** *Oximidodiphenylharnstoff* $OHN{:}C(NHC_6H_5)_2$, F. 151°, aus Diphenylthioharnstoff mit alkoholischer Hydroxylaminlösung und PbO (B. **32**, 2238).

**Phenylirte Biguanide** wie α-Diphenylbiguanid $\begin{matrix}NH \\ NH_2\end{matrix}\!>\!C.NH.C\begin{matrix}\diagup NC_6H_5 \\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix}$ F. 167°, aus Sulfocarbanilid und Guanidin s. A. **310**, 335; B. **34**, 2594.

**Phenylirte Nitrile und Imide der Kohlensäure:**

**Phenylisocyanat,** *Carbanil* $C_6H_5N{:}CO$, Kp. 166°, beissend riechende Flüssigkeit, entsteht: 1. durch Destillation von Oxanilid oder 2. von Carbanilsäureestern mit $P_2O_5$ (B. **25**, 2578 Anm.); ferner 3. aus Diazobenzolsalzen (S. 120) durch Einwirkung von Kaliumcyanat und Kupfer (B. **25**, 1086); 4. aus Phenylsenföl $C_6H_5.N{:}CS$ beim Erhitzen mit HgO auf 170° (B. **23**, 1536); 5. durch Einwirkung von Phosgen auf Anilin bezw. dessen Chlorhydrat; nach dieser Methode sind auch eine Reihe substituirter Carbanile dargestellt worden (C. 1900 I, 30; 1902 II, 554).

Das Carbanil verhält sich ganz ähnlich wie die Isocyansäurealkylester: Mit Wasser geht es in Diphenylharnstoff (S. 93) über. Mit Alkoholen und Phenolen verbindet es sich zu Carbanilsäureestern, eine Reaction, die zum Nachweis der *alkoholischen Hydroxyle* dienen kann (B. **18**, 2428, 2606). Aehnlich reagirt es mit der SH-Gruppe, sowie auch mit der Hydroxylgruppe der Aldoxime und Ketoxime. Mit der Gruppe C:O und der Gruppe C:S reagirt das Carbanil nicht (B. **25**, 2578); dagegen verbindet es sich mit Acetessigester zu Acetmalonanilidsäureester $C_6H_5NHCOCH(COCH_3)CO_2R$ (B. **33**, 2002).

Mit $NH_3$ entsteht Phenylharnstoff (S. 92). In Diazoamidoverbindungen $C_6H_5N_2NHR'$ wird der Wasserstoff der Amidogruppe ersetzt (S. 122) (B. **22**.

3109). Einwirkung auf Dicarbonsäuren s. C. 1900 I, 1017; auf Oxysäuren C. 1903 I, 564.

Alle diese Phenylcyanatreactionen, welche bei Abwesenheit von Wasser erfolgen, finden nach H. Goldschmidt in normaler Weise ohne Umlagerungen statt und eignen sich daher zu *Constitutionsbestimmungen* (B. **23**, 2179; vgl. auch B. **33**, 2002).

Durch Erhitzen von Carbanil mit Benzol und $Al_2Cl_6$ entsteht Benzoylanilid (s. Synthesen der Benzoësäure und ihrer Homologen).

**Triphenylisocyanurat** $C_3O_3(NC_6H_5)_3$, F. 275°, entsteht 1. durch Polymerisation aus Carbanil beim Erhitzen mit Kaliumacetat (B. **18**, 3225); 2. durch Einwirkung von conc. Salzsäure bei 150° auf Triphenylisomelamin (S. 99).

**Triphenylcyanurat** $C_3N_3(OC_6H_5)_3$, F. 224°, wird durch Einwirkung von Cyan- oder Cyanurchlorid auf Phenolnatrium erhalten.

**Isocyanphenylchlorid,** *Phenylimidocarbonylchlorid* $C_6H_5N:CCl_2$, Kp. 209° (corr.), farbloses, stechend riechendes Oel, das aus Phenylisocyanid (S. 91) und Chlor in Chloroformlösung, sowie aus Phenylsenföl und Chlor (B. **26**, 2870 entsteht und mit Anilin in α-Triphenylguanidin übergeht (A. **270**, 282).

**Rhodanphenyl** $C_6H_5S.CN$, Kp. 131°, ist isomer mit Phenylsenföl und dem *Methenylamidothiophenol* $C_6H_4<^{S}_{N}>CH$ (s. Amidothiophenole). Es entsteht durch Einwirkung 1. von Rhodanwasserstoffsäure auf Diazobenzolsulfat (S. 114); 2. von Cyanchlorid auf Thiophenolblei. Es verhält sich ähnlich wie die Alkylrhodanester.

**Phenylsenföl,** *Sulfcarbanil, Isothiocyansäure-phenylester* $C_6H_5N:CS$, Kp. 222°, ist eine farblose, senfölartig riechende Flüssigkeit. Es entsteht aus Diphenylsulfoharnstoff (S. 95) durch Abspaltung von Anilin mittelst heisser Schwefelsäure, oder conc. Salzsäure, oder am besten mit conc. Phosphorsäure (B. **15**, 986); 2. neben Triphenylguanidin (S. 87) aus Diphenylsulfoharnstoff mit alkoh. Jodlösung; 3. durch Einwirkung von Thiophosgen auf Anilin.

Beim Erhitzen mit Kupfer oder mit Zinkstaub wird es in Benzonitril verwandelt, indem das zunächst entstehende Phenylisocyanid (S. 91) sich bei der Reactionstemperatur in Benzonitril umlagert. Mit wasserfreien Alkoholen auf 120° erhitzt, oder durch alkoh. Kalilösung geht es in Phenylsulfurethane (S. 94) über (C. 1900 I, 289); mit Ammoniak, Anilin, Hydrazin, Hydroxylamin in Phenylsulfoharnstoffe (S. 94), mit Chlor in Isocyanphenylchlorid (s. o.). Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolaethern und Thiophenolaethern vereinigt sich das Phenylsenföl unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid zu Thioaniliden von Carbonsäuren (J. pr. Ch. [2] **59**, 572). Mit Alkylmagnesiumjodiden (Bd. I) verbindet sich Phenylsenföl zu Salzen, die beim Zerlegen mit Säuren Thioanilide von Fettsäuren liefern z. B. $C_6H_5.NCS \xrightarrow{CH_3MgJ} C_6H_5NH.CS.CH_3$ (B. **36**, 585). Durch Reduction mit Zink und Salzsäure wird Phenylsenföl in Anilin und Thioformaldehyd, durch Aluminiumamalgam jedoch in Sulfocarbanilid und Methylmercaptan zerlegt (B. **34**, 2033).

**Phenylirte Cyanamidderivate** (vgl. Cyanamid I): **Phenylcyanamid,** *Cyananilid* $C_6H_5NHCN + {}^1/_2H_2O$, F. 47°, verliert im Exsiccator das Krystallwasser, wird flüssig und bildet an feuchter Luft wieder das Hydrat. Bei längerem Stehen oder Erhitzen polymerisirt es sich zu Triphenylisomelamin. Es entsteht, 1. wenn man Chlorcyan in eine aetherische Anilinlösung leitet, 2. durch Erhitzen von Phenylsulfoharnstoff (S. 94) mit HgO oder Bleiacetat und Alkali (B. **18**, 3220). Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether und verbindet sich mit $H_2S$ wieder zu Phenylsulfoharnstoff.

**Phenylmethylcyanamid** $C_6H_5N(CH_3)CN$, F. 30°, entsteht aus Cyananilid, $JCH_3$ und $NaOC_2H_5$ (B. **33**, 1383), aus Mono- und auch aus Dimethylanilin mit Bromcyan; auf letzterem Wege: Einwirkung von Dialkylanilinen auf Bromcyan, sind auch eine Anzahl homologer Phenylalkylcyanamide erhalten worden (B. **33**, 2728; **35**, 1279).

**Diphenylcyanamid** $(C_6H_5)_2N.CN$, F. 73°, aus as-Diphenylthioharnstoff (S. 95) mit ammoniakalischer Silberlösung (B. **26**, R. 607).

**Carbodiphenylimid** $C_6H_5N:C:NC_6H_5$, dicke Flüssigkeit, $Kp._{30}$ 218°. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck lagert sich das Carbodiphenylimid zum Theil in eine polymere, bei 161° schmelzende Modification um, die das dreifache Moleculargewicht besitzt (B. **28**, 1004; vgl. B. **29**, 270). Carbodiphenylimid entsteht 1. durch Einwirkung von HgO auf eine Lösung von sym. Diphenylsulfoharnstoff (S. 95) in Benzol, 2. durch Destillation von α-Triphenylguanidin (S. 97). Mit Wasser verbindet es sich zu sym. Diphenylharnstoff, mit $H_2S$ zu sym. Diphenylsulfoharnstoff, mit Anilin zu α-Triphenylguanidin (vgl. auch o-Phenylendiamin S. 104). Beim Einleiten von HCl in die benzolische Lösung von Carbodiphenylimid entstehen die Verbindungen: $C_6H_5N:CCl.NHC_6H_5$ und $C_6H_5NH.CCl_2.NHC_6H_5$ (B. **28**, R. 778); mit Malonestern und ähnlichen Verbindungen vereinigt sich das Carbodiphenylimid zu Körpern wie $C_6H_5NH.C(NC_6H_5).CH(CO_2C_2H_5)_2$ (B. **32**, 3176). Auch Fettsäuren und Thiofettsäuren vereinigen sich mit Carbodiphenylimid zu Verbindungen wie *Acetyldiphenylharnstoff*, *Acetyldiphenylthioharnstoff* (J. pr. Ch. [2] **64**, 261).

**Carbodi-p-tolylimid** $(C_7H_7N)_2C$, F. 57—59°.

**Triphenylmelamin**, *Triphenylcyanurtriamid* $C_3N_3(NHC_6H_5)_3$, F. 228°, entsteht durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf Anilin oder durch Erhitzen von Trithiocyanursäuremethylester mit Anilin auf 250—300° (B. **18**, 3218).

**Hexaphenylmelamin** $C_3N_3[N(C_6H_6)_2]_3$, F. 300°, aus Cyanurchlorid und Diphenylamin.

**Triphenylisomelamin** $C_3(NC_6H_5)_3(NH)_3$, F. 185°, entsteht durch Polymerisation von Phenylcyanamid (S. 98), ferner durch Einwirkung von Bromcyan auf Anilin. Durch Erwärmen mit Salzsäure werden in ihm schrittweise die NH-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt unter schliesslicher Bildung von Isocyanursäure-triphenylester (S. 98) (B. **18**, 3225).

Ausser dem normalen und dem Isotriphenylmelamin sind noch asymm. Triphenylmelamine bekannt (B. **18**, 228).

## Anilide der Dicarbonsäuren.

Die Oxalsäure und ihre Homologen, sowie die ungesättigten Dicarbonsäuren bilden Anilsäuren und Dianilide, entsprechend den Aminsäuren und Diamiden. Diejenigen Dicarbonsäuren, welche Anhydride zu bilden vermögen, geben ausserdem Anile oder Phenylimide, entsprechend den Imiden.

Die Anilsäuren erhält man 1. durch theilweise Spaltung der Dianilide, 2. durch Vermischen der Aether- oder Chloroformlösungen der Anhydride mit Anilin (B. **20**, 3214), 3. aus den Anilen durch Aufspaltung. Aus den Anilsäuren werden durch Behandlung mit $PCl_5$ (B. **21**, 957), oder Acetylchlorid die Anile zurückgebildet, die auch beim Erhitzen der Säuren oder Anhydride mit Anilin auftreten. Eine grössere Anzahl dieser Verbindungen sind im ersten Theil im Anschluss an die betreffenden Säuren erwähnt worden.

**Phenylaminabkömmlinge der Oxalsäure. Oxanilsäure** $C_6H_5NH.CO.CO_2H$, F. 150° (über eine isomere Oxanilsäure, F. 210°, s. A. **270**, 295) entsteht beim Erhitzen von Oxalsäure mit Anilin (B. **23**, 1820), aus Oxanilid mit alkohol. Kali, aus Citraconanilsäure durch Oxydation mit $MnO_4K$ (B. **23**,

747). **Methylester**, F. 114° (A. **254**, 10). **Aethylester**, F. 66°. **Chlorid**, F. 82° (B. **28**, 1823).

**Oxanilid** $(CONHC_6H_5)_2$, F. 245°, wird auch aus dem isomeren **Glyoxim-N-phenylaether** $C_6H_5N\diagdown O\diagup CH—CH\diagdown O\diagup NC_6H_5$, F. 183° u. Z., durch Umlagerung mittelst Eisessig und Essigsäureanhydrid erhalten. Letzterer entsteht 1. aus Nitrosobenzol mit Diazomethan, 2. aus β-Phenylhydroxylamin mit Glyoxal sowie auch mit Formaldehyd (S. 72 u. B. **30**, 2871; **35**, 1883).

Oxanilid entsteht auch durch den Luftsauerstoff aus **Phenyldicarbylamin** $C_6H_5N<\overset{C}{\underset{C}{\vdots}}$, einem unbeständigen Oel, welches aus Anilin und **Acetylen**tetrabromid mit KOH neben Acetylentriphenyltriamin $(C_2H)(NHC_6H_5)_3$ entsteht; bei Gegenwart von Schwefel bildet sich **Dithiooxanilid** $C_6H_5NHCS.CS.NHC_6H_5$ (C. 1902 II, 121, 122).

**Tetra-p-tolyloxamid** $[CON[4](C_6H_4[1]CH_3)_2]_2$, F. 127°, aus **p-Ditolylharnstoffchlorid** (S. 92).

**Oxaniliddioxim** $[C:(NOH)(NHC_6H_5)]_2$, F. 215° u. Z., entsteht aus *Dibromglyoximperoxyd*. **Halborthooxalsäuredianilidomethylester** $CO_2CH_3.C(NHC_6H_5)_2OCH_3$ und **Phenylimidoxalsäuredimethylester** $CO_2CH_3.C:NC_6H_5(OCH_3)$, F. 111°, entstehen aus Dichloroxalsäureester (B. **28**, 60) und Anilin. **Phenyloxaminsäurediphenylamidin** $C_6H_5NHCO.C\begin{smallmatrix}NHC_6H_5\\NC_6H_5\end{smallmatrix}$, F. 134°, aus Halborthooxalester und aus *Oxanildichloridsäureaethylester* (A. **184**, 268). Das entsprechende Nitril, *Carbodiphenylimidhydrocyanid* $NC.C(NHC_6H_5):NC_6H_5$, welches aus **Carbodiphenylimid** (S. 99) durch Vereinigung mit Blausäure entsteht, liefert mit gelbem Schwefelammon ein Thiamid $NH_2CS.C(NHC_6H_5):NC_6H_5$, das sich leicht in Isotinanilid und Indigo (s. d.) überführen lässt.

**o-Nitrooxanilsäure**, F. 112°. **o-Dinitroxanilid** (A. **209**, 369).

**Malonanilsäure** $C_6H_5NHCOCH_2CO_2H$ schmilzt bei 132° unter Zersetzung in $CO_2$ und Acetanilid. Sie entsteht auch durch eine eigenthümliche Umlagerung von acetylphenylcarbaminsaurem Natrium aus **Natriumacetanilid** mit $CO_2$, beim Erhitzen auf 140° (B. **18**, 1359). Mit $PCl_5$ bildet sie *Trichlorchinolin* (B. **18**, 2975). **Malonanilid** $CH_2(CONHC_6H_5)_2$, F. 223° (B. **17**, 135, 235). **Malonsäuremethylanilid** (B. **31**, 1826).

**Succinanilsäure, Succinanil** s. Bd. I: Succinimid.

**Fumaranilsäure, Fumaranilsäurechlorid, Fumarsäuredianilid, Maleïnanilsäure, Maleïnanil, Dichlormaleïnanil, Dichlormaleïnanildichlorid, Dichlormaleïnanildimethylester, Dichlormaleïnimidanil, Dichlormaleïndianil, Citraconanilsre, Citraconanil, Itaconanilsre**, s. Bd. I bei den entsprechenden Carbonsren.

**Anilidodicarbonsäuren: Anilidomalonsäure** $C_6H_5NH.CH(COOH)_2$ schmilzt bei 119° unter $CO_2$-Abspaltung. Ihre Ester (Methyl- F. 68°, Aethyl- F. 45°) entstehen aus den Brommalonestern mit Anilin und verhalten sich wie die Malonester, indem sie am C-Atom alkylirt werden können, sich an $\alpha\beta$-Olefincarbonsäureester addiren u. s. w. (s. Bd. I).

Durch Erhitzen auf 260—265° werden sie zu *Indoxylsäureester* condensirt, welche leicht in Indigo überführbar sind (B. **35**, 511). Einwirkung von salpetriger Säure, s. C. 1902 II, 1318.

**Phenylasparaginanilsäure, Phenylasparaginanil**; **β-Anilidobrenzweinsäure**; **Pseudoitaconanilsäure** s. Amidobernsteinsäuren Bd. I.

**Phenylirte Ureïde von Dicarbonsäuren: Phenylparabansäure** $CO<\begin{smallmatrix}N(C_6H_5)—CO\\NH———CO\end{smallmatrix}$, F. 208° und **Diphenylparabansäure**, F. 204°, entstehen

z. B. aus den entsprechenden Carbamiden mit Aethoxalsäurechlorid (J. pr. Ch. [2] **32**, 20).

**Substitutionsproducte des Anilins.** Von den Substitutionsproducten der primären Phenylamine beanspruchen nur die Anilinabkömmlinge eine grössere Bedeutung, da an ihnen die Gesetzmässigkeiten der Substitution von aromatischen Amidoverbindungen beobachtet wurden und sie Zwischenglieder bei zahlreichen Constitutionsbestimmungen sind.

**Halogenaniline.** Bildungsweisen. 1. Das Anilin unterliegt wie das Phenol, weit leichter der Substitution als das Benzol. Lässt man auf die wässerige Lösung von Anilinsalzen Chlor- oder Bromwasser einwirken, so treten die Halogenatome in [2,4,6]-Stellung.

Geht man vom Acetanilid (S. 89) aus, so erhält man durch Cl und Br zunächst p- und o-Monosubstitutionsproducte, letztere werden sogleich in op-Disubstitutionsproducte umgewandelt. Wahrscheinlich entstehen dabei zunächst Stickstoffchloride (S. 88), welche dann in kernsubstituirte Anilide umgelagert werden (C. **1900** I, 179). Lässt man dagegen Cl und Br bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure auf Anilin einwirken, so entstehen m-Verbindungen. Durch die Verbindung mit den starken Säuren wird der Charakter der Amidogruppe negativ (B. **22**, 2903); vgl. übrigens die Substitutionsregel S. 69. Ueber die weitere Substituirung von meta-substituirten Anilinen s. B. **15**, 1328; C. **1899** II, 1049.

Jod vermag die Aniline direct zu substituiren, da die entstehende HJ-Säure durch überschüssiges Anilin gebunden wird:

$$2C_6H_5.NH_2 + J_2 = C_6H_4J.NH_2 + C_6H_5.NH_2.HJ.$$

2. Glatt gewinnt man die Monohalogenaniline aus den Monohalogennitroverbindungen, die ihrerseits aus den Nitroamidoverbindungen erhalten werden. Die Uebergänge vermitteln die Diazoverbindungen (S. 111), z. B.:

$$C_6H_4<^{NO_2}_{NO_2} \longrightarrow C_6H_4<^{NO_2}_{Br} \longrightarrow C_6H_4<^{NH_2}_{Br}.$$

Das p-Chloranilin ist eine stärkere Basis als die o- und die m-Verbindung (B. **10**, 974). p-Chloranilin wird auch durch electrolytische Reduction von Nitrobenzol in stark salzsaurer Lösung erhalten, wobei sich vielleicht zunächst $C_6H_5.NHCl$ bildet, welches sich in p-Chloranilin umlagert (vgl. S. 88 u. B. **29**, 1895).

| | [1,2]-, o- | | [1,3]-, m- | | [1,4]-, p- | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | F. | Kp. | F. | Kp. | F. | Kp. | |
| $FlC_6H_4NH_2$ | — | — | — | — | flüssig | 188° | (A. **243**, 222) |
| $ClC_6H_4NH_2$ | flüssig | 207° | flüssig | 230° | 70° | 230° | (A. **176**, 27) |
| $BrC_6H_4NH_2$ | 31° | 229° | 18° | 251° | 66° | zers. | (B. **8**, 364) |
| $JC_6H_4NH_2$ | 56° | — | 27° | — | 63° | — | (G. **17**, 487) |

Von den höheren Halogensubstitutionsproducten des Anilins seien die folgenden erwähnt: Aus Acetanilid entstehen:

*α*-[1NH₂,2,4]-**Dichloranilin**, F. 63°, Kp. 245° (B. **7**, 1602).

*α*-[1NH₂,2,4]-**Dibromanilin**, F. 79° (A. **121**, 266).

Aus den entsprechenden Nitroverbindungen wurden erhalten:

*β*-[1,4,2NH₂]-**Dichloranilin**, F. 54°, Kp. 250° (A. **196**, 215).

*β*-[1,4,2NH₂]-**Dibromanilin**, F. 51° (A. **165**, 180).

Aus Anilin entstehen mit Cl und Br:

[1$NH_2$,2,4,6]-**Trichloranilin**, F. 77⁰, Kp. 262⁰ (J. pr. Ch. [2] **16**, **449**; B. **27**, 3151).

[1$NH_2$,2,4,6]-**Tribromanilin**, F. 119⁰ (B. **16**, 635).

[1$NH_2$,3,4,5]-**Tribromanilin**, F. 118—119⁰ (C. 1898 I, 939).

Man kann die 5 Benzolwasserstoffatome des Anilins durch Chlor oder Brom substituiren:

**Pentachloranilin**, F. 232⁰. **Pentabromanilin**, F. 222⁰. Eliminirt man mittelst der Diazoverbindungen (S. 117) die Amidogruppe, so erhält man Halogenbenzole.

**Di-, Tri- und Tetrajodaniline** und deren Umwandlungsproducte s. B. **34**, 3343.

**Nitraniline** $NO_2C_6H_4NH_2$ sind isomer mit der Diazobenzolsäure $C_6H_5NHNO_2$ (S. 99). Anilin wird von Salpetersäure heftig angegriffen und leicht verharzt. 1. Um Mono- und Disubstitutionsproducte zu erhalten, nitrirt man Acetanilid (S. 89). Durch die Acetylgruppe wird die Amidogruppe geschützt, es entstehen zunächst p- und o-Nitracetanilid. Nitrirt man aber Anilin bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure in der Kälte, so entsteht neben Para- und Orthonitranilin auch Metanitranilin (B. **10**, 1716; **17**, 261), und zwar um so reichlicher, je mehr Schwefelsäure zugegen (S. 101). Es findet hierbei eine Bindung der Amidogruppe und gleichsam Umwandlung in eine saure Gruppe statt, wodurch Metasubstitution hervorgerufen wird (vgl. Substitutionsregel S. 69). Man trennt die drei Isomeren durch ihre verschiedene Basicität; beim Neutralisiren ihrer sauren Lösung fällt erst m-, dann p-, dann o-Nitranilin (B. **28**, 1954).

2. Die Nitraniline können durch Erhitzen der Halogennitrobenzole mit alkoholischem Ammoniak auf 150—180⁰ erhalten werden; ferner durch Erhitzen der Nitrophenolaether, wie $C_6H_4(NO_2).O.C_2H_5$, mit wässerigem Ammoniak. In beiden Fällen reagiren nur die Para- und Ortho-, nicht aber die Metaderivate.

3. Durch teilweise Reduction von Polynitroverbindungen (S. 73).

4. Durch Erhitzen von Nitroamidobenzolsulfosäuren mit Salzsäure auf 170⁰ (B. **18**, 294).

5. o- und p-Nitranilin entstehen durch Umlagerung von Diazobenzolsäure (S. 109):

[1,2]-, o-**Nitranilin**, F. 71⁰; Acetv. F. 92⁰. o-**Nitrodimethylanilin** s. B. **32**, **1066**.
[1,3]-, m-**Nitranilin**, F. 114⁰; » F. 142⁰.
[1,4]-, p-**Nitranilin**, F. 147⁰; » F. 207⁰.

Die Nitroaniline verknüpfen die Diamido- und Dinitrobenzole mit den Nitrohalogen-, Amidohalogen- und Dihalogenbenzolen:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{NH_2} \leftarrow C_6H_4{<}^{NO_2}_{NO_2} \rightarrow C_6H_4{<}^{NO_2}_{NH_2} \rightarrow C_6H_4{<}^{NO_2}_{Br} \rightarrow C_6H_4{<}^{NH_2}_{Br} \rightarrow C_6H_4{<}^{Br}_{Br}.$$

Ortho- und Paranitranilin (nicht aber Meta-) geben beim Kochen mit Alkalien, durch Abspaltung von $NH_3$, die entsprechenden Nitrophenole $C_6H_4(NO_2).OH$; noch leichter reagiren Di- und Trinitroaniline.

Mit der Vermehrung der Zahl der Nitrogruppen nehmen die Nitraniline immer mehr den Character von Säureamiden an.

Aus den entsprechenden Dinitrophenolen oder Polynitrohalogenbenzolen mit $NH_3$ wurden erhalten:

α-[1$NH_2$,2,4]-**Dinitranilin**, F. 182⁰. β-[1$NH_2$,2,6]-**Dinitranilin**, F. 138⁰.

[1$NH_2$,2,4,6,] **Trinitranilin** *Pikramid* $(NO_2)_3C_6H_2NH_2$, orangerothe Nadeln, F. 186⁰, entsteht aus Pikrinsäure mittelst des Pikrylchlorides (S. 68)

oder des Pikrinsäureaethers; ersteres reagirt mit wässerigem Ammoniak schon in der Kälte. Beim Erwärmen mit Alkalien bildet es wieder Pikrinsäure:

$$C_6H_2(NO_2)_3.NH_2 + KOH = C_6H_2(NO_2)_3.OK + NH_3.$$

Sym. **Trinitroxylidin**, F. 206°, aus Trinitrochlorxylol und $NH_3$ (B. **28**, 2047).

**Nitrodiphenylamine.** Während sich Chlor- und Brombenzol nicht mit Anilin umsetzen, erhält man aus o-Bromnitrobenzol und aus Polynitrohalogenbenzolen mit Anilin Nitrodiphenylamine. Man kann auch ein Säureradical, z. B. Benzoyl, in die Imidogruppe des Diphenylamins einführen und dann nitriren. Bei der Nitrirung von Diphenylamin selbst entsteht Hexanitrodiphenylamin: o- und p-**Nitrodiphenylamin** $NO_2C_6H_4NHC_6H_5$, F. 75° und 132° (B. **15**, 826; **22**, 903). p-**Dinitrodiphenylamin**, F. 214° (B. **15**, 826).

[2,4,6]-**Trinitrophenyl-phenylamin**, F. 175°, aus Pikrylchlorid (B. **8**, 126). **Trinitroxylylphenylamin**, F. 175° (B. **28**, 2047). Aehnliche Verbindungen s. B. **33**, 594; C. 1898 II, 342.

**Hexanitrodiphenylamin**, F. 238°, ist eine Säure. Es löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe unter Bildung von Salzen. Sein Ammoniumsalz ist ein ziegelrothes Pulver; es fand vor Einführung der Azofarben unter dem Namen Aurantia als Orange-Farbstoff für Wolle und Seide Verwendung.

## p-Nitrosoverbindungen der primären, secundären und tertiären aromatischen Amine.

Bildungsweisen: 1. Behandelt man die Nitrosamine von Monomethylanilin oder Diphenylamin (S. 108) mit alkoholischer Salzsäure, so lagern sie sich um in p-Nitrosoverbindungen (B. **19**, 2991).

2. Die tertiären Dialkylaniline liefern mit salpetriger Säure oder ihre Chlorhydrate mit Natriumnitrit p-Nitrosoverbindungen (Baeyer u. Caro, B. **7**, 963).

Nebenbei bilden sich bei dieser Reaction auch Nitroverbindungen (B. **31**, 2527; **32**, 1912). Durch Ortho-Substituenten wird die Nitrosirung tert. Alkylaniline gehindert (C. 1899 I, 610).

3. Die Nitrosophenole liefern mit Ammoniumacetat und Chlorammonium geschmolzen p-Nitrosoaniline (B. **21**, 729).

Verhalten. Die p-Nitrosoverbindungen der secundären und der tertiären aromatischen Amine spalten sich beim Erhitzen mit Natronlauge in Nitrosophenolnatrium und Alkylamine (Bd. I). Die Nitrosophenole werden von den meisten Chemikern als die Monoxime der Parachinone aufgefasst. Im Anschluss an diese Formulirung der Nitrosophenole sind viele geneigt, die p-Nitrosoverbindungen der secundären und tertiären aromatischen Amine ebenfalls als Chinonabkömmlinge zu betrachten:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]:O\\ [4]:O\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}[1]:N.OH\\ [4]:O\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}[1]:N(CH_3)_2\\ [4]:N{>}O\end{cases}$$

p-Chinon — p-Chinonmonoxim. p-Nitrosophenol. — p-Nitrosodimethylanilin.

Die tertiären Nitrosoaniline sind wichtig als Generatoren von Farbstoffen der *Oxazin-*, *Thiazin-* und *Indulin*reihe (s. d.). Mit Verbindungen, welche eine reactionsfähige Methylengruppe enthalten, condensiren sich die tert. Nitrosoaniline unter Wasseraustritt und Bildung sog. *Azomethin*-Verbindungen (B. **32**, 2341; **34**, 118), z. B.:

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.NO + H_2C{<}^{CN}_{C_6H_5} = (CH_3)_2N.C_6H_4N:C{<}^{CN}_{C_6H_5} + H_2O.$$

p-**Nitrosoanilin** $NO[4]C_6H_4[1]NH_2$, F. 173°, stahlblaue Nadeln (B. **21**. 729; **28**, R. 735). p-**Nitrosomonomethylanilin** $NO[4]C_6H_4[1]NHCH_3$, F. 118°, bildet blauschillernde Blätter, ist leicht löslich in verdünnter Natronlauge und aus der Lösung mit $CO_2$ fällbar. Beim Erhitzen mit Natronlauge zerfällt es in Methylamin und Nitrosophenolnatrium. p-**Nitrosomonaethylanilin**, F. 78°.

p-**Nitrosodimethylanilin** $NO[4]C_6H_4[1]N(CH_3)_2$, F. 85°, bildet grosse, grüne Blätter. Durch Kaliumpermanganat und Ferridcyankalium wird es zu p-Nitrodimethylanilin oxydirt, durch Reduction wird es in das für die Farbstofftechnik wichtige p-Amidodimethylanilin umgewandelt. Natronlauge spaltet es in Nitrosophenol und Dimethylamin (vgl. C. 1898 II, 478). Sein Chlorhydrat ist in kaltem Wasser schwer löslich. p-**Nitrosodiaethylanilin**, F. 84°.

p-**Nitrosodiphenylamin**, F. 144°, bildet grüne Tafeln und wird aus Diphenylnitrosamin mit Salzsäuregas erhalten (B. **20**, 1252; **21**, R. **227**; C. 1898 I, 246).

## C. Diamine.

Bildungsweisen. Die aromatischen Diamine, deren Amidogruppen am Benzolkern stehen, werden 1. durch Reduction a) der Nitroamido-, b) der Dinitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure bereitet. 2. Aus Monaminen, indem man diese in Amidoazokörper (S. 131) umwandelt und letztere durch Reduction spaltet:

$$C_6H_5N{=}N[4]C_6H_4[1]NH_2 + 4H = C_6H_5NH_2 + NH_2[4]C_6H_4[1]NH_2.$$

3. Aus Diamidobenzoësäuren unter Abspaltung von $CO_2$ durch Erhitzen mit Baryt, eine Reaction, die zur Ermittelung der Constitution der drei Phenylendiamine von besonderer Bedeutung geworden ist (S. 31).

4. Phenylirte Diamidobenzole bilden sich bei der *Semidin*umlagerung (S. 136) von Hydrazobenzolen; so entsteht o-Amidoditolylamin aus Hydrazotoluol.

5. Diphenylirte Diamidobenzole $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$ entstehen durch Erhitzen der Dioxybenzole: *Resorcin* und *Hydrochinon* (s. d.) mit Anilin und $CaCl_2$ oder $ZnCl_2$.

Eigenschaften. Die Diamine sind feste farblose, unzersetzt flüchtige Körper, die sich an der Luft rasch bräunen. Sie sind zweisäurige Basen und geben meist gut krystallisirende Salze. Kennzeichnend sind die Färbungen ihrer Lösungen auf Zusatz von Eisenchlorid. Die Amidwasserstoffatome sind in derselben Weise ersetzbar wie bei den Monaminen.

**Diamidobenzole** oder **Phenylendiamine** $C_6H_4(NH_2)_2$. Die o-Verbindung wird aus o-Nitranilin, am besten durch Reduction mit Natronlauge und Zinkstaub (B. **28**, 2947) bereitet. Am leichtesten ist die m-Verbindung aus m-Dinitrobenzol (S. 66) zugänglich. Die p-Verbindung wird durch Spaltung von Amidoazobenzol erhalten (Z. f. Ch. 1866, 136).

| | | | |
|---|---|---|---|
| [1,2]-, o-Phenylendiamin, | F. 102°, | Kp. 252°. |
| [1,3]-, m-Phenylendiamin, | » 63°, | » 287°. |
| [1,4]-, p-Phenylendiamin, | » 147°, | » 267°. |

o-**Phenylendiamin** wird in salzsaurer Lösung durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt unter Bildung von Diamidophenazinchlorhydrat (B. **27**, 2782).

Bei der S. 106 gegebenen Uebersicht über die zahlreichen o-Condensationen, deren die o-Diamine fähig sind, ist das o-Phenylendiamin meist als Beispiel benutzt. **o-Amidophenylurethan**, F. 86°. **o-Amidodimethylanilin**, Kp. 217° (B. **32**, 1903).

m-**Phenylendiamin** geht mit salpetriger Säure in *Triamidoazobenzol* (s. d.) oder *Bismarckbraun* über, es färbt daher eine verdünnte Lösung von salpetriger Säure intensiv gelb und kann zur quantitativen Bestimmung der letzteren in Wasser dienen (B. **14**, 1015; bei schnellem Einfliessenlassen der Nitritlösung in die salzsaure Lösung des m-Phenylendiamins entsteht neben dem Bismarckbraun **Nitroso-m-phenylendiamin** $NOC_6H_3(NH_2)_2$, granatrothe Blättchen, F. 210° (C. 1901 II, 670). Ueber Einwirkung von $COCl_2$, $CS_2$ und Oxalester vgl. B. **7**, 1263; **21**, R. 521; **24**, 2113; **36**, 411. **Tetramethyl-m-phenylendiamin**, Kp. 267° (B. **30**, 3110). **Tetraphenylphenylendiamine** $C_6H_4[N(C_6H_5)_2]_2$ entstehen aus den Dichlorbenzolen durch Erhitzen mit Diphenylkalium (B. **32**, 1912). **m-Phenylendicarbylamin** $C_6H_4[1,3](N{:}C)_2$, wird beim Erhitzen in Isophtalsäurenitril umgelagert (C. 1902 I, 463). **o-Nitro-** und **o-Aminophenyl-m-phenylendiamin** $NH_2[2]C_6H_4.NH.C_6H_4[3]NH_2$ s. B. **34**, 3089.

p-**Phenylendiamin** oxydirt sich durch Luftsauerstoff zu dunkelgranatrothen Krystallen des **Tetraamidodiphenyl-p-azophenylen** $C_6H_4\begin{cases}[1]N[1]C_6H_3[2,5](NH_2)_2\\ [4]N[1]C_6H_3[2,5](NH_2)_2\end{cases}$, F. 231° u. Z. (B. **27**, 480). Durch $MnO_2$ und Schwefelsäure wird es in *Chinon* (s. d.), durch Chlorkalk in *Chinondichlorimid* (s. d.) verwandelt. **p-Amidodimethylanilin** $NH_2[4]C_6H_4[1]N(CH_3)_2$, F. 41°, Kp. 257°, wird durch Reduction von p-Nitroso- oder p-Nitrodimethylanilin (S. **104**) und durch Spaltung von *Helianthin* oder von p-Dimethylamidoazobenzol (B. **16**, 2235) gewonnen. In saurer Lösung gibt es mit $H_2S$ und Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung: *Methylenblau* (s. d.), und dient daher als empfindliches Reagenz auf Schwefelwasserstoff. **Thionyl-** und **Formyl-p-amidodimethylanilin** s. B. **27**, 602; **31**, 2179. **p-Phenylendicarbylamin** $(C_6H_4[1,4](N{:}C)_2$ gibt beim Erhitzen Terephtalsäurenitril (C. 1902 I, 463). **Nitro-p-phenylendiamin**, F. 135°, grünglänzende Nädelchen aus [1,2,4]-Dinitranilin (B. **28**, 1707; **29**, 2284).

**Diamidotoluole, Toluylendiamine.** Die 6 der Theorie nach denkbaren Isomeren sind bekannt:

1. $[1CH_3,2,3]$-Toluylendiamin, F. 61°, Kp. 255° (A. **228**, 243).
2. $[1CH_3,3,4]$-Toluylendiamin, » 88°, » 265°
3. $[1CH_3,2,4]$-Toluylendiamin, » 99°, » 280°
4. $[1CH_3,2,6]$-Toluylendiamin, » 103°, . . . (B. **17**, 1959).
5. $[1CH_3,3,5]$-Toluylendiamin, flüssig, Kp. 284° (A. **217**, 200).
6. $[1CH_3,2,5]$-Toluylendiamin, F. 64°, » 273°.

[1,3,4]-**Toluylendiamin** ist das am leichtesten zugängliche o-Diamin, es wird aus p-Acettoluidin bereitet:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\ [4]NH.COCH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]NO_2\\ [4]NHCOCH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]NO_2\\ [4]NH_2\end{cases} \rightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]NH_2\\ [4]NH_2.\end{cases}$$

[1,2,4]-**Toluylendiamin** dient als Ausgangskörper zur Bereitung von *Toluylenroth* (s. d.).

**Xylylendiamine:** Die elf theoretisch möglichen Diamidoxylole oder Xylylendiamine sind sämmtlich dargestellt worden und zwar **4**, die sich vom o-Phenylendiamin ableiten: $(NH_2)_2[1,2](CH_3)_2[3,4]$, F. 89°, -[4,5]-, F. 126°, -[3,5]-, F. 78°, [3,6]-, F. 75°; **4**, die sich vom m-Phenylendiamin ableiten: $(NH_2)_2[1,3]$

$(CH_3)_2$[4,5]-, F. 67⁰, -[2,4], F. 66⁰, -[4,6]-, F. 105⁰, -[2,5]-, F. 103⁰; und 3, die sich vom p-Phenylendiamin ableiten: $(NH_2)_2$[1,4]$(CH_3)_2$[2,3]-, F. 116⁰, -[2,6]-, F. 104⁰, -[2,5]-, F. 150⁰ (B. **35**, 636).

[1.2,3,5,6]-,o-**Diamidopseudocumol**, F. 90⁰. [1,4,3,5,6]-,p-**Diamidopseudocumol**, F. 78⁰ (B. **24**, 1647). **Diamidomesitylen**, F. 90⁰ (A. **141**, **134**; **179**, 176) u. a. m.

In den kernmethylirten Phenylendiaminen ist die zu einer Methylgruppe para-ständige $NH_2$-Gruppe leichter acidylirbar als die o- und die m-ständige $NH_2$-Gruppe (B. **35**, 681). Ueber den Einfluss von Kern-Alkylgruppen auf die Alkylirung der Phenylendiamine am Stickstoff s. C. 1902 I, 1279.

## Die Condensationen der o-Diamine.

Die o-Diamine besitzen in hervorragendem Maasse die Fähigkeit, Condensationsproducte zu bilden, und zwar meist aus fünf oder sechs Atomen bestehende Ringsysteme, die im Zusammenhang erst bei den *heterocyclischen* Kohlenstoffverbindungen abgehandelt werden. Den m- und p-Diaminen geht diese Fähigkeit ab. Die Condensation erfolgt, indem Wasserstoffatome beider Amidogruppen eines o-Diamins durch mehrwerthige Atomgruppen ersetzt werden; manchmal treten dabei die in o-Stellung befindlichen Stickstoffatome untereinander in Bindung.

1. Durch Einwirkung von $SO_2$ und $SeO_2$ entstehen *Piazthiole* (s. d.) und *Piaselenole* (s. d.).

2. Durch salpetrige Säure werden *Azimide* (s. d.) erhalten.

3. Mit Carbonsäuren, deren Chloriden und Anhydriden, sowie mit Aldehyden liefern die o-Diamine *cyclische Amidine*: *Anhydrobasen* oder *Aldehydine* (Ladenburg), Substanzen, die mit den *Glyoxalinen* oder *Imidazolen* nahe verwandt sind und später im Anschluss an diese abgehandelt werden. Derartige Condensationen treten auch ein bei der Reduction acidylirter o-Nitroamidoverbindungen (Hobrecker).

4. Durch $COCl_2$ und $CSCl_2$ oder $CS_2$ bilden sich *cyclische Harnstoff-* und *Thioharnstoffderivate*, ebenso durch Condensation mit Harnstoff und Thioharnstoff sowie mit Rhodanammonium (S. 107).

5. Durch Carbodiimide (S. 99) und Phenylsenföle (S. 98) entstehen *cyclische Guanidinderivate*.

6. Sehr bemerkenswerth ist ferner die Umsetzung von o-Diaminen mit Glyoxal und anderen α-Dicarbonylverbindungen, auch mit Traubenzucker, unter Wasseraustritt zu sog. *Chinoxalinen* (Hinsberg).

Verwandte sechsgliedrige Ringe bilden sich 7. durch Condensation von o-Diaminen mit Cyan. 8. Durch Condensation mit o-Dioxybenzolen. 9. Durch Oxydation von o-Phenylendiamin entsteht as-*Diamidophenazin*. 10. Dibenzolsulfonderivate des o-Phenylendiamins condensiren sich mit Alkylendihalogeniden, wie Methylenjodid, Aethylenbromid, Trimethylenbromid zu cyclischen Diaminen, aus denen durch Abspaltung der Benzolsulfongruppen die entsprechenden *Phenylenalkylendiamine* erhalten werden (B. **28**, R. 756). 11. Auch mit Oxalsäure und den homologen Paraffindicarbonsäuren, sowie mit der o-Phtalsäure condensiren sich o-Phenylendiamine zu Ringen mit höherer Gliederzahl (A. **327**, 9).

$C_6H_4\begin{cases}[1]NH_2\\ [2]NH_2\end{cases}$ o-Phenylendiamin

1. $\xrightarrow{SO_2} C_6H_4\begin{cases}[1]N\\ [2]N\end{cases}\!\!>S$ oder $C_6H_4\begin{cases}[1]N\\ [2]N\end{cases}\!\!\gg S$ Piazthiol

2. $\xrightarrow{NO_2H} C_6H_4\begin{cases}[1]NH\\ [2]N\end{cases}\!\!\gg N$ Azimidobenzol

3. $\xrightarrow{HCO_2H} C_6H_4\begin{cases}[1]NH\\ [2]N\end{cases}\!\!\gg CH$ Benzimidazol o-Phenylenformamidin

4. $\xrightarrow{COCl_2} C_6H_4\begin{cases}[1]NH\\ [2]NH\end{cases}\!\!>CO$ od. $C_6H_4\begin{cases}[1]NH\\ [2]N\end{cases}\!\!\gg COH$ Benzimidazolon, o-Phenylenharnstoff

6. $\xrightarrow{CHO\ CHO} C_6H_4\begin{cases}[1]N{=}CH\\ [2]N{=}CH\end{cases}$ Chinoxalin

9. $\xrightarrow{O} C_6H_4\begin{cases}[1]N[1']\\ [2]N[2']\end{cases} C_6H_2(NH_2)_2$ as-Diamidophenazin.

Aehnliche Condensationsreactionen, wie die o-Diamine, zeigen die o-*Amidophenole* und die *Amidothiophenole*.

## Unterscheidung der o-, m- und p-Diamine.

1. Die Paradiamine vermögen verschiedenartige Farbstoffe zu bilden. Durch geeignete Oxydation eines Gemenges der Paradiamine mit primären Monaminen (oder Phenolen) bei gew. Temperatur bilden sich *Indamin-* und *Indophenol*-farbstoffe, bei höherer Temperatur die sog. *Safranine* (s. d.). Durch Oxydation mit Eisenchlorid bei Gegenwart von $H_2S$ bilden die Paradiamine, welche eine freie $NH_2$-Gruppe enthalten, S-haltige Farbstoffe der Thiodiphenylaminreihe (Lauth'sche Farbstoffe). Durch Oxydation mit $MnO_2$ und $SO_4H_2$ gehen die p-Diamine in Chinone über, die am Geruch kenntlich sind. Mit Eisenchlorid (B. **17**, R. 431) färben sich die Diamine, s. oben o-Phenylendiamin.

2. o-Diamine bilden mit salpetriger Säure *Azimido*verbindungen (s. o.), die m-Diamine braune Amidoazofarbstoffe (s. *Phenylenbraun* S. 133: Reaction auf salpetrige Säure) (B. **11**, 624, 627), bei Ueberschuss von salpetriger Säure entstehen in saurer Lösung Bis-diazoverbindungen; die p-Diamine bilden ebenfalls Bis-diazoverbindungen.

3. Mit Rhodanammonium erwärmt, liefern die Chlorhydrate der Diamine Dirhodanate $C_6H_4(NH_2HSCN)_2$. Die Rhodanate der o-Diamine geben auf 120° erhitzt cyclische Sulfoharnstoffe, wie $C_6H_4(NH)_2CS$, die durch Erwärmen mit alkalischer Bleilösung nicht entschwefelt werden. Dagegen werden die aus den Meta- und Paradiaminen entstehenden Verbindungen durch alkal. Bleilösung sofort geschwärzt (Reaction von Lellmann, B. **18**, R. 326).

4. Mit Senfölen liefern die Diamine Di-sulfoharnstoffe. Schmilzt man diese Producte, so zerfallen die o-Abkömmlinge in einen cyclischen Phenylensulfoharnstoff und Dialkylsulfoharnstoff, wobei die geschmolzene Masse bald wieder erstarrt. Die m-Abkömmlinge schmelzen unzersetzt, die p-Abkömmlinge zersetzen sich völlig (B. **18**, R. 327; **19**, 808).

5. Die o-Diamine zeigen noch eine Reihe anderer Condensationsreactionen, die oben zusammengestellt sind und, da die m- und p-Diamine sich bei diesen Umsetzungen anders verhalten, ebenfalls zur Unterscheidung der ersteren von den letzteren dienen können. Zum Nachweis der o-Diamine benutzt man das Verhalten gegen *Phenanthrenchinon* (s. d.); noch empfindlicher ist das Verhalten gegen *Krokonsäure* (B. **19**, 2727). Beide Reactionen beruhen auf der Bildung von Chinoxalinderivaten.

**Triamine.** Die drei theoretisch möglichen Triamidobenzole sind bekannt, allerdings das symmetrische nur in Form von Salzen. [1,2,3]-Triamido-

**benzol**, F. 103⁰, Kp. 330⁰ (A. **163**, 23), aus Triamidobenzoësäure, dem Reductionsproduct der *Chrysanissäure*. [1,2,4]-**Triamidobenzol**, F. 132⁰, Kp. 340⁰, aus *Chrysoïdin* (B. **10**, 659; **15**, 2196) oder Diamidoazobenzol (S. 133) und aus entsprechenden Nitroamidoverbindungen (B. **19**, 1253). Durch Oxydation an der Luft geht es in einen *Eurhodin*-farbstoff über (B. **22**, 856). [1CH₃,2,3,4]-**Triamidotoluol** (B. **14**, 2657). **Triamidomesitylen**, F. 118⁰ s. C. 1898 II. 539. **Di-, Tetra- und Hexamethylirte Triamine** s. B **29**, 1053; **30**, 3110.

**Tetramine.** v-, [1,2,3,4]-**Tetramidobenzol**, aus *Dichinoyltetroxim* durch Reduction (B. **22**, 1649). s-, [1,2,4,5]-**Tetramidobenzol**, aus Dinitro-m-phenylendiamin, zeigt die Reactionen der o- und der p-Diamine (B. **22**, 440; vgl. B. **30**, 346). [1,2,3,5]-**Tetramidobenzol** aus Tetranitrobenzol s. B. **24**, 57.

**Pentamine.** **Pentamidobenzol**, aus Trinitro-m-phenylendiamin. **Pentamidotoluol** $CH_3C_6(NH_2)_5$, aus Trinitro-s-toluylendiamin (B. **26**, 2304).

Mit der Zahl der Amidogruppen wächst die Unbeständigkeit der Polyamine. In den sym. Triamidobenzolen lassen sich die $NH_2$-Gruppen durch Erhitzen mit Salzsäure durch OH-Gruppen ersetzen; aus sym. Triamidobenzol entsteht Phloroglucin (M. **21**, 20; **22**, 983).

## 6. Phenyl-nitrosamine.

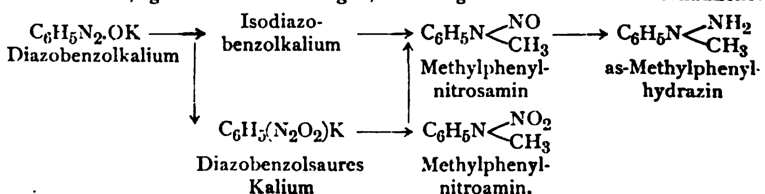
Aromatische Nitrosamine werden auf dieselbe Weise wie die aliphatischen Nitrosamine (Bd. I) aus den Chlorhydraten sec. aromatischer Basen durch Kaliumnitrit erhalten, eine Reaction, die zur Unterscheidung und Trennung der secundären von den primären und tertiären Basen benutzt werden kann, da die Nitrosamine aus der sauren Lösung eines Basengemenges als Oele ausgefällt werden. In alkoholischer oder aetherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt gehen die Phenylnitrosamine in p-Nitrosoaniline über (S. 103):

$$C_6H_5N{<}^{CH_3}_{NO} \longrightarrow NO[4]C_6H_4[1]NHCH_3$$

Methylphenylnitrosamin  p-Nitrosomonomethylanilin.

Durch Reduction bilden sie Hydrazine oder spalten sich in Ammoniak und die ursprünglichen secundären Basen. Sie sind mit Wasserdämpfen flüchtig (B. **10**, 329; **22**, 1006; A. **190**, 151), zersetzen sich aber bei trockener Destillation.

Nicht nur mit den secundären Aminen und den Hydrazinen, sondern auch mit den Diazoverbindungen stehen die Nitrosamine in engen Beziehungen: Diazobenzolkalium (S. 114) lässt sich in Isodiazobenzolkalium umlagern, das mit $JCH_3$ in Phenylmethylnitrosamin übergeht, dessen Reductionsproduct as-Phenylmethylhydrazin ist. Isodiazobenzolkalium lässt sich zu diazobenzolsaurem Kalium oxydiren. Letzteres liefert mit $JCH_3$ das Phenylmethylnitramin, das zu Phenylmethylnitrosamin und as-Phenylmethylhydrazin reducirt werden kann, genetische Beziehungen, die folgendes Schema veranschaulicht:



**Phenylmethylnitrosamin** $C_6H_5N(CH_3)NO$, F. 12—15° (B. **27**, 365 Anm.), entsteht auch aus Nitrosophenylglycin $C_6H_5N(NO)CH_2COOH$ beim Kochen mit Wasser (B. **32**, 247). Durch schmelzendes Kali wird die Methylgruppe abgespalten, und es entsteht Isodiazobenzolkalium (S. 115); in der Kälte bildet das Phenylmethylnitrosamin mit HCl in alkoholischer Lösung ein Chlorhydrat $[C_6H_5N(NO)CH_3]HCl$, das sich beim Kochen oder Erwärmen in das isomere p-Nitrosomethylanilin umlagert (B. **35**, 2975). **Phenylaethylnitrosamin** $C_6H_5N(C_2H_5)NO$, gelbliches, nach Bittermandelöl riechendes Oel (B. **7**, 218). **Diphenylnitrosamin** $(C_6H_5)_2NNO$, F. 66°, blassgelbe Tafeln. Es löst sich in conc. $SO_4H_2$ mit dunkelblauer Farbe. Weitere aromatische Nitrosamine s. B. **33**, 100.

**Nitrosoanilide:** Diese Körper sind mit den Diazoverbindungen noch enger verknüpft als die Phenylalkylnitrosamine. Sie entstehen 1. aus den Aniliden in Eisessiglösung mit salpetriger Säure, 2. aus den Diazoalkalisalzen (norm.- sowohl als Iso-) mit Säurechloriden in alkalischer Lösung. Durch HCl-Gas werden sie wieder in Anilide und Nitrosylchlorid NOCl gespalten, auch bei der Reduction werden stets die Anilide zurückgebildet; durch Alkalien dagegen wird schon bei niedriger Temperatur die Acidylgruppe abgespalten unter Bildung von Diazoalkalisalzen; mit Kaliumsulfit entsteht aus Nitrosoacetanilid Benzoldiazosulfonsäure und Phenylhydrazindisulfonsäure; mit Benzol liefert Nitrosoacetanilid unter N-Entwickelung Diphenyl (B. **30**, 366; A. **325**, 226): **Nitrosoformanilid** $C_6H_5N(NO)CHO$, F. 39°. **Nitrosoacetanilid** $C_6H_5N(NO)COCH_3$, F. 40°. **p-Bromnitrosoacetanilid**, gelbe Nadeln, bei 88° explodierend. **Nitrosodiphenylharnstoff** $C_6H_5N(NO).CO.NHC_6H_5$, F. 82° u. Z. verhält sich wie die Nitrosoanilide.

## 7. Phenylnitramine.

**Diazobenzolsäure,** *Nitranilid* $C_6H_5NH.NO_2$ oder $C_6H_5N{:}NOOH$, F. 46°, farblose Krystalle, entsteht: 1. durch Oxydation von norm.-Diazo- und Isodiazobenzolkalium mit Ferricyankalium (B. **27**, 2602) oder Kaliumpermanganat (B. **28**, R. 82); 2. durch Nitrirung von Anilin mit Stickstoffpentoxyd (B. **27**, 584; vgl. **29**, 1015; A. **311**, 91); 3. durch Zersetzung von Diazobenzolperbromid mit Alkalien neben Nitrosobenzol (B. **27**, 1273; **28**, R. 31); 4. aus Nitrylchlorid und Anilin (B. **27**, 668); 5. aus Anilinnitrat mit Essigsäureanhydrid durch Wasserabspaltung, ähnlich wie Acetanilid aus Anilinacetat (A. **311**, 99). Nach den Bildungsweisen 2. und 5. wurde eine Reihe substituirter Diazobenzolsäuren bereitet.

Eigenschaften und Verhalten. Im Licht, beim Erhitzen und in Berührung mit Mineralsäuren lagert sich die Diazobenzolsäure um in ein Gemenge von o- und p-Nitranilin (S. 102), mit denen sie isomer ist. Durch Reduction mit Natriumamalgam geht sie in Isodiazobenzolnatrium und dieses leicht in Phenylhydrazin (B. **27**, 1181) über, mit Zink und Essigsäure liefert sie Diazobenzol. Sie bildet Salze. Kaliumsalz $C_6H_5N_2O_2K$ und Natriumsalz, glänzend weisse Blättchen. Mit $JCH_3$ ergibt das Natriumsalz den α-Methylester, das **Phenylmethylnitramin** $C_6H_5N{<}^{CH_3}_{NO_2}$, F. 39°, der sich Schwefelsäure in o- und p-Nitromethylanilin umlagert, mit Kalilauge erhitzt mit Methylanilin liefert und sich zu Methylphenylnitrosamin, as-Methylphenylhydrazin und Monomethylanilin reduciren lässt. Mit Jodmethyl ergibt das Silbersalz den **β-Diazobenzolsäuremethylester** $C_6H_5N{:}NOOCH_3$, gelbbraunes, heliotropartig riechendes Oel (B. **27**, 359; vgl. B. **31**, 177, 574).

**Homologe Diazobenzolsäuren.** **o-Diazotoluolsäure**, farbloses Oel. **p-Diazotoluolsäure,** F. 52°. **Diazopseudocumolsäure,** F. 87°. o-, m-,

p-Nitrodiazobenzolsäure, F. 65°, 86°, 111° (B. 28, 399). **Dinitro-p-tolylmethylnitramin** $(NO_2)_2C_6H_2(CH_3).N(CH_3)NO_2$, F. 138°, wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethyl-p-toluidin gewonnen (B. 29, 1015).

## 8. Diazoverbindungen.

Die aromatischen Diazoverbindungen sind wegen ihrer Umwandlungsfähigkeit in die verschiedenartigsten Substitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe und als Zwischenkörper bei der Bildung der wichtigen sog. Azofarben für Wissenschaft und Farbstofftechnik von gleich hervorragender Bedeutung.

Bei den primären aliphatischen Aminen wurde das Verhalten dieser Verbindungen gegen salpetrige Säure betont, welches gestattet, die Amidogruppe gegen Hydroxyle auszutauschen, eine Wechselwirkung, die der Zersetzung des Ammoniaks selbst mit salpetriger Säure in Stickstoff und Wasser entspricht:

$$NH_3 + NOOH = H_2O + N_2 + H_2O$$
$$C_2H_5NH_2 + NOOH = C_2H_5OH + N_2 + H_2O.$$

Unter den stickstoffhaltigen Abkömmlingen der Aldehydosäuren trat uns in dem Einwirkungsproduct von salpetriger Säure auf Glycocollester eine Verbindung entgegen, bei welcher die Gruppe $-N=N-$ mit einem Kohlenstoff sich vereinigt hatte, der *Diazoessigester*, entstanden nach der Gleichung:

$$CO_2C_2H_5.CH_2NH_2 + NOOH = CO_2C_2H_5.CH(N_2) + 2H_2O.$$

Verwandt mit dieser letzteren Wirkungsweise der salpetrigen Säure auf aliphatische α-Amidosäureester, aber weit früher beobachtet, ist die gemässigte Einwirkung, der salpetrigen Säure auf die Salze aromatischer primärer Amine. Lässt man salpetrige Säure auf die wässerige Lösung der Salze primärer aromatischer Amine ohne Abkühlung einwirken, so erfolgt, wie bei den aliphatischen Aminen, ein Ersatz der Amidogruppe gegen Hydroxyl:

$$C_6H_5NH_2HCl + NOOH = C_6H_5OH + N_2 + H_2O + HCl.$$

Kühlt man dagegen, so werden drei Wasserstoffatome durch ein Stickstoffatom ersetzt, es entsteht z. B.:

$$C_6H_5NH_3Cl + NOOH = \underset{\text{Diazobenzolchlorid}}{C_6H_5NCl{\equiv}N} + 2H_2O$$
$$C_6H_5NH_3ONO_2 + NOOH = \underset{\text{Diazobenzolnitrat}}{C_6H_5N(O.NO_2){\equiv}N} + 2H_2O$$
$$C_6H_5NH_3OSO_3H + NOOH = \underset{\text{Diazobenzolsulfat.}}{C_6H_5N(O.SO_3H){\equiv}N} + 2H_2O$$

Diese aromatischen Diazoverbindungen unterscheiden sich dadurch von den aliphatischen, dass nicht beide, sondern nur ein N-Atom der $N_2$-Gruppe mit einer Affinität an den Kohlenstoffkern gebunden, diese Gruppe andrerseits aber noch mit

einem anderen einwerthigen Atom oder Radikal verknüpft ist. Durch Kochen mit Wasser gehen die Verbindungen beider Klassen in Oxyverbindungen über:

$$CO_2C_2H_5.CHN_2 + H_2O = CO_2C_2H_5.CH_2OH + N_2$$
$$C_6H_5N_2Cl + H_2O = C_6H_5OH + HCl + N_2.$$

Bildungsweise der Diazobenzole. 1a) Man leitet gasförmige salpetrige Säure, dargestellt durch Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure, in einen Brei des zu diazotirenden Salzes mit Wasser. Dabei wird durch Eis gekühlt. Die Lösung der Diazoverbindung wird mit einem Gemisch von Alkohol und Aether gefällt. 1b) Man versetzt die gekühlte Lösung des zu diazotirenden Salzes mit soviel Säure, als nöthig ist (B. **8**, 1073; **25**, 1974 Anm.; **29**, R. 1158). um aus Kalium oder Natriumnitrit, dessen Lösung man unter guter Kühlung zugibt, die salpetrige Säure in Freiheit zu setzen:

$$C_6H_5NH_2.HCl + HCl + NO_2K = C_6H_5N_2Cl + 2H_2O + KCl.$$

2. Da die Diazobenzolsalze in Wasser weit leichter als in Alkohol löslich sind, so führt man, um die festen Diazosalze zu bereiten, die Diazotirung zweckmässig mit Alkylnitriten (Bd. I) in alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung aus (vgl. B. **34**, 3338).

Für die Technik kommen daneben noch verschiedene andere Methoden zur Darstellung fester Diazosalze in Betracht (vgl. z. B.: C. 1898 I, **295**; II, 742).

Mitunter vollzieht sich eine eigenthümliche Wanderung der Diazogruppen, wenn man die Lösung eines Anilinsalzes mit einer Diazosalzlösung vermischt; so entstehen aus Nitrodiazobenzolchlorid mit Toluidin Toluoldiazochlorid und Nitranilin u. a. m. (B. **29**, 287):

$$NO_2C_6H_4N_2Cl + C_6H_4(CH_3)NH_2 = NO_2C_6H_4NH_2 + C_6H_4(CH_3)N_2Cl.$$

3. Durch Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure auf das Nitrat eines Amins (B. **16**, 3080).

$$C_6H_5NH_2.NO_3H + Zn + 3HCl = C_6H_5N_2Cl + ZnCl_2 + 3H_2O.$$

4. Aus Nitrosobenzolen mit Hydroxylamin:

$$C_6H_5NO + H_2NOH = C_6H_5N_2OH + H_2O.$$

5. Leitet man Stickoxyd in eine Chloroformlösung von Nitrosobenzol, so fällt Diazobenzolnitrat (B. **30**, 512; **31**, 1528): $C_6H_5NO + 2NO = C_6H_5N_2NO_3$.

6. Aus Nitrosoacetanilid durch Verseifung mit Alkalilauge (S. 109).

7. Aus Phenylhydrazinsalzen mit HgO (S. 139).

8. Aus Thionylphenylhydrazon (S. 144) mit Thionylchlorid, Acetylchlorid und anderen Säurechloriden (A. **270**, 116):

$$C_6H_5NH.N{:}SO + CH_3COCl = C_6H_5N_2Cl + S + CH_3CO_2H.$$

Eigenschaften. Die Säuresalze der Diazoverbindungen sind meist krystallinische farblose Körper, die sich an der Luft leicht bräunen. Sie sind in Wasser leicht löslich, wenig in Alkohol und werden durch Aether aus der alkoh. Lösung gefällt. Electrische Leitfähigkeit und kryoskopisches Verhalten s. B. **28**, 1734, 2020.

Sie sind meist sehr unbeständig (B. **24**, 324) und zersetzen sich beim Erhitzen oder durch Schlag unter heftiger Explosion. Sie sind sehr reactionsfähig und zeigen mannigfache, sehr glatt verlaufende Reactionen, bei denen Stickstoff frei wird und die Diazogruppe am Benzolkern direct durch Halogene, Wasserstoff, Hydroxyl und andere Gruppen ersetzt wird.

Geschichte, Constitution, Isomerieen der Diazoverbindungen:

Die Diazoverbindungen sind Ende der 50er Jahre von Peter Griess entdeckt worden (A. **137**, 39). Griess fasste die Salze der Diazoverbindungen auf als Additionen von $C_6H_4N_2$ und den Säuren, z. B. HCl. Kekulé bewies, dass die Azogruppe nur ein Wasserstoff des Benzols ersetzt und andrerseits das Radical der Säure festhält, z. B. $C_6H_5$—N=N.Cl (Z. f. Ch. N. F. (1866) **2**. 308; Chemie der Benzolderivate **1**, 223). Demgegenüber sahen Blomstrand, A. Strecker und E. Erlenmeyer sen. in den Diazosalzen Ammoniumsalze, z. B. $C_6H_5N(Cl)\equiv N$.

Als Beweis für die Thatsache, dass die Azogruppe $N_2$ ein Benzolwasserstoffatom ersetzt, wird die Existenz von Körpern, wie Tetrabrombenzolsulfanilsäurediazid $C_6Br_4<^{N_2}_{SO_3}>$ (B. **10**, 1537) angeführt. Zu Gunsten der Kekulé'schen Formulirung sprachen die Beziehungen der *Diazobenzolsalze* zu den *Hydrazinen* (E. Fischer, A. **190**, 100) und den *gemischten Azoverbindungen*.

Neuerdings nimmt man für die Säuresalze der Diazoverbindungen ziemlich allgemein die Blomstrand'sche Formel (B. **29**, R. 93, 783) an. Es führten dazu hauptsächlich vergleichende Studien über das kryoskopische Verhalten und die elektrische Leitfähigkeit von Diazosalzlösungen einerseits und Ammonium- und Alkalisalzen andererseits (B. **28**, 1734, **2020**; **32**, **2043**, **3135**): man vergleicht die Diazosäuresalze mit den quaternären

$$\underset{Cl}{C_6H_5\dot{N}}\vdots N \qquad \underset{Cl}{C_6H_5\dot{N}}\vdots(CH_3)_3$$

Ammoniumsalzen und bezeichnet sie demgemäss als *Diazonium*salze. In chemischer Hinsicht entspricht dieser Auffassung u. a. auch die Fähigkeit der Diazoniumhalogenide mit Halogenen additionelle Verbindungen zu bilden (S. 113), ein Verhalten, das sie mit den Tetralkylammoniumhalogeniden (Bd. I), sowie den Halogeniden einiger Alkalimetalle, z. B. Cäsium, Rubidium, gemeinsam haben. Auch lässt sich mit dieser Formel die Ueberführung der Anilinsalze durch salpetrige Säure in Diazosalze leicht darstellen, ohne dass man gezwungen wäre, wie bei der Kekulé'schen Formel, eine Wanderung des Säurerestes von dem Anilinstickstoff zu dem neu hinzutretenden N-Atome anzunehmen:

$$\underset{Cl}{C_6H_5\dot{N}H_3} + NO_2H = \underset{Cl}{C_6H_5\dot{N}\equiv N} + 2H_2O.$$

Die den Diazoniumsalzen entsprechenden basischen Hydrate sind sehr unbeständig (vgl. B. **31**, 340, 1612; **33**, 2147), indem sie sich wahrscheinlich unter Atomwanderung in Verbindungen des Kekulé'schen Diazotypus (s. o.) umwandeln. Der chemische Character dieser umgelagerten (ebenfalls nicht isolirbaren) Hydrate ist dann ein anderer geworden: sie sind Säuren, welche fassbare Metallsalze: $C_6H_5N$:NOK bilden. Durch Mineralsäuren werden diese Metallsalze wieder in Diazoniumsalze der Säuren zurückverwandelt. Die *Diazo-*

*alkalisalze* oder normalen *Alkalidiazotate* lagern sich nun wiederum theils schon bei gewöhnlicher Temperatur, theils beim Erhitzen (B. **29**, 455) in die stabileren *Alkaliisodiazotate* um, welche sich von den ersteren u. a. dadurch unterscheiden, dass sie in alkalischer Lösung nicht oder nur schwierig »kuppeln«, d. h. sich mit arom. Aminen oder Phenolen zu Azofarbstoffen verbinden (Schraube und Schmidt B. **27**, 514). Man glaubte ursprünglich diesen Isodiazotaten die Structur $C_6H_5NMe.NO$ ertheilen und sie von der »Nitrosamin«-Form der Diazokörper ableiten zu sollen, da sie mit Jodmethyl die Phenylmethylnitrosamine (S. 108) lieferten. Allein es ist, wenigstens in mehreren Fällen, gelungen, aus den Isodiazotaten durch Ansäuern zunächst OH-Gruppen enthaltende, saure Hydrate darzustellen, die sich allerdings meist rasch in die beständigeren, neutralen »Nitrosamin«-Formen ArNH.NO umlagern (vgl. Bd. I: *Pseudosäuren*) (B. **35**, 2964).

Nach Hantzsch *) wird daher die Isomerie der Diazometallsalze oder Diazotate bei Structuridentität durch Stereoisomerie bedingt (vgl. Bd. I: Stereoisomerie bei Aethylenderivaten und Bd. II: Benzaldoxime) entsprechend den Formulirungen

| | |
|---|---|
| $C_6H_5N$ | $C_6H_5N$ |
| $KO\ddot{N}$ | $\ddot{N}OK$ |
| Syn-Diazobenzolkalium | Anti-Diazobenzolkalium. |

Den Unterschied in der Kuppelungsfähigkeit (s. o.), sowie auch bei anderen Reactionen der normalen gegenüber den Iso-Diazotaten erklärt Hantzsch aus dem grösseren Energieinhalt der ersteren im Vergleich zu den letzteren; man könnte die beiden Gruppen von Diazotaten daher auch als **labile** und **stabile** unterscheiden (vgl. auch Bd. I: *dynamische Isomerie*).

Es gibt demnach vier Klassen von Diazokörpern, welche sämmtlich mehr oder weniger leicht ineinander umwandelbar sind: 1. Diazoniumsalze, 2. und 3. norm. und Iso- oder Syn- und Anti- oder lab.- und stab.-Diazotate, 4. prim. Nitrosamine, deren Uebergänge ineinander folgendem Schema entsprechen:

$$C_6H_5N(OH):N \rightleftarrows C_6H_5N:N(OH) \rightleftarrows C_6H_5NH.NO.$$

Ebenso wie von den Diazometallsalzen sind auch von Diazobenzolsulfonsäuren und besonders von den Diazocyaniden (S. 116) isomere Reihen aufgefunden worden: $ArN_2CN$ kann sowohl Diazoniumcyanid als auch labiles oder stabiles (Syn- oder Anti-)Diazocyanid (Benzolazocyanid; vgl. Nomenclatur B. **33**, 2556) sein.

1. **Diazoniumsalze:** **Diazobenzolchlorid**, *Benzoldiazoniumchlorid* $C_6H_5NCl{\equiv}N$, farblose Nadeln (B. **23**, 2996; **28**, 2053; **34**, 3338). **Platinchloriddoppelsalz** $[C_6H_5N_2Cl]_2PtCl_4$, gelbe Prismen. **Diazobenzolgoldchlorid** $C_6H_5N_2Cl.AuCl_3$ (A. **137**, 52). **Diazobenzolquecksilberchlorid** $C_6H_5N_2Cl.HgCl_2$ weisse Nadeln, Zers. bei 122°.

**Diazobenzolbromid** $C_6H_5N_2Br$ scheidet sich in weissen Blättchen aus, wenn man zu der aetherischen Lösung von Diazoamidobenzol Brom hinzufügt; in der Lösung bleibt Tribromanilin. **Diazobenzolbromidkupferbromür** $C_6H_5N_2Br.Cu_2Br_2$, rothgelbe Nadeln, zerfällt mit Wasser in Kupferbromür, Stickstoff und Brombenzol (S. 118) (B. **28**, 1741).

Ueber **Benzoldiazoniumfluoride** wie $C_6H_5N_2F.HF$ und **Benzoldiazoniumazide** wie $NO_2C_6H_4N_2.N_3$ s. B. **36**, 2056, 2059.

Diazoperhaloïde: Die Diazoniumhaloïde nehmen leicht noch 2 Halogenatome additionell auf; von den mit den drei Halogenen Cl, Br, J

*) Vgl. Hantzsch: Die Diazoverbindungen, Stuttgart 1902.

möglichen 10 Combinationen sind bis auf das Trichlorid alle dargestellt worden, dabei ist zu bemerken, dass die Verbindung $C_6H_5N_2BrJCl$ sowohl aus dem Chlorid mit BrJ, als aus dem Bromid mit ClJ entsteht (B. **28**, 2754). **Diazobenzolperbromid** $C_6H_5N_2Br_3$ wird aus der wässerigen Lösung des salpetersauren Diazobenzols durch eine Lösung von Brom in HBr-Säure oder NaBr als dunkelbraunes Oel gefällt, das bald krystallinisch erstarrt. In Wasser und Aether unlöslich, krystallisirt es aus kaltem Alkohol in gelben Blättchen. Durch andauerndes Waschen mit Aether wird es in Diazobenzolbromid übergeführt. Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Diazobenzolperbromid entsteht Diazobenzolimid (S. 126). Durch Zersetzung mit Alkalien bildet sich neben Nitrosobenzol das diazobenzolsaure Kalium (S. 109). Durch Kochen mit Alkohol geht es in Brombenzol über (S. 118).

**Diazobenzolnitrat** $C_6H_5.N_2O.NO_2$, lange farblose Nadeln, die durch gelindes Erhitzen, Stoss oder Druck heftiger explodiren als Knallquecksilber oder Jodstickstoff.

**Diazobenzolsulfat** $C_6H_5N_2O.SO_3H$, farblose, prismatische Nadeln, die bei 100° explodiren. Es wird entweder aus Anilinsulfat durch Diazotiren oder aus Diazobenzolnitrat durch Schwefelsäure bereitet (B. **28**, 2049).

**Oxalat** (B. **28**, 2059). **Carbonat, Nitrit, Acetat** s. B. **28**, 1741.

Den Diazoniumhaloïden entsprechende Diazoniumcyanide wurden in Form ihrer Silberdoppelcyanide erhalten z. B. p-**Bromdiazoniumsilbercyanid** $BrC_6H_4N$ (CN):N.AgCN (B. **30**, 2546; vgl. auch Anisoldiazoniumcyanid B. **34**, 4166); die Diazoniumcyanide isomerisiren sich sehr leicht zu Diazocyaniden (S. *116*).

**Diazobenzolrhodanid** $C_6H_5N_2.SCN$, gelbe, sehr explosive Masse aus Diazobenzolchlorid und Rhodankali; das p-**Chlordiazobenzolrhodanid** Cl[4] $C_6H_4N_2.SCN$ lagert sich leicht in p-Rhodandiazobenzolchlorid CNS[4]$C_6H_4N_2Cl$ um; ein solcher Platzwechsel zwischen kernsubstituirenden Atomen und dem Säurerest der Diazoniumgruppe ist in einer Reihe von weiteren Fällen beobachtet worden; er erfolgt nur bei o- oder p-Stellung des Kernsubstituenten: so liefert 2,4-Dibrombenzoldiazoniumchlorid ein Chlorbromdiazoniumbromid, 2,4,6-Tribromdiazoniumchlorid: Dibromchlordiazoniumbromid (B. **31**, 1253; **33**, 505; **36**, 2069). Andrerseits entstehen aus Trichlor- und Tribromdiazoniumsalzen der Essigsäure oder Kohlensäure, welche in Lösung stark hydrolysirt sind unter Platzwechsel einer Diazonium-Hydroxyl-Gruppe mit Cl oder Br des Kerns: Dichlor- und Dibromdiazophenol (C. 1903 I, 393; B. **36**, 2069).

p-**Phenylenbisdiazochlorid** $C_6H_4(N_2Cl)_2$, gelbe, sehr explosive Nadeln (B. **30**, 92).

2. **Norm. (Syn-** oder **labile) Diazohydrate** sind in freiem Zustande nicht bekannt. Bei dem Versuch, sie aus ihren Kaliumsalzen durch Säuren abzuscheiden, erhält man unter bestimmten Bedingungen gelbe äusserst explosive und unbeständige Fällungen, welche nicht die Hydrate sondern Anhydride darzustellen scheinen, wie **Diazobenzolanhydrid** $[C_6H_5N_2]_2O$, p-**Chlordiazobenzolanhydrid** $[ClC_6H_4N_2]_2O$. In Säuren lösen sich diese Körper wieder zu Diazoniumsalzen, in Alkalien zu Diazometallsalzen, mit Ammoniak bilden sie Bisdiazoamido-, mit Anilinen Diazoamidoverbindungen, mit Blausäure Diazocyanide (S. 116), mit Benzolsulfinsäure Diazosulfone (S. 116) (B. **29**, 451; **31**, 637).

Norm. **Diazobenzolkalium** $C_6H_5N_2OK$ entsteht durch Eintragen einer gesättigten wässrigen Lösung von Diazobenzolchlorid in überschüssige, hoch concentrirte Kalilauge (B. **29**, 461). Weiche perlmutterglänzende Blättchen, die sich wieder in Diazobenzolchlorid zurückverwandeln lassen. Mit Alkoholen bildet es schon in der Kälte Diazoester (B. **29**, 448); über Reduction

des Diazobenzolkaliums zu Phenylhydrazin vgl. B. **30**, 339. Durch Oxydation alkalischer Diazobenzollösungen mit Ferridcyankalium oder $MnO_4K$ entsteht neben wenig Nitrosobenzol (S. 70), Nitrobenzol (S. 65), Azobenzol (S. 130) und Diphenyl hauptsächlich *Diazobenzolsäure* (S. 109). Durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge wird norm. Diazobenzolkalium in Nitrosobenzanilid $C_6H_5N(NO).COC_6H_5$ übergeführt (B. **30**, 214; **32**, 1718). Durch Fällen von Diazobenzolkaliumlösungen mit Metallsalzen sind Schwermetallsalze des Diazobenzolhydrats erhalten worden (B. **23**, 3035; **28**, 226).

**Diazobenzolmethylaether** $C_6H_5N_2.OCH_3$, isomer mit Methylphenylnitrosamin (S. 109) entsteht aus norm., leichter aus Iso-Diazobenzolsilber mit Jodmethyl, ferner aus Diazobenzolkalium mit Methylalkohol. Er ist ein gelbes rasch dunkelndes, flüchtiges Oel, das durchdringend betäubend riecht und sich bald nach der Darstellung freiwillig zersetzt. o- und **p-Nitrodiazobenzolmethylaether** $NO_2.C_6H_4N_2.OCH_3$ (B. **28**, 227, 236). Beim Verseifen mit Alkali in der Kälte geben die Diazoaether Isodiazoalkalisalze; sie sind daher vielleicht der Iso- (oder Anti-) Reihe zugehörig. (A. **325**, 245).

**Di-p-nitrophenyldiazosulfid** $(NO_2[4]C_6H_4N_2)_2S$ wird aus der neutralen Diazochloridlösung durch Schwefelwasserstoff als eigelber, sehr explosiver Niederschlag gefällt. Es bildet mit Benzol: Nitrodiphenyl, Stickstoff und Schwefel, daneben entsteht Di-p-nitrodiphenyldisulfid. In saurer Diazochloridlösung bildet sich mit überschüssigem Schwefelwasserstoff neben dem Diazosulfid **p-Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid** $NO_2C_6H_4N_2SH.SH_2$, rothe, metallisch glänzende Nadeln, die sich in Alkalien mit tiefrother Farbe lösen; beim Schmelzen zersetzen sie sich unter Bildung von Nitrophenylhydrazin, Nitranilin, S und Dinitrophenyldisulfid. Als drittes Product entsteht bei der Schwefelwasserstoffeinwirkung schliesslich das in Alkali unlösliche unexplosive **Di-p-nitrophenyldiazodisulfid** $[NO_2C_6H_4N_2]_2S_2$, schwefelgelbe Nädelchen, löslich in Aceton (B. **29**, 272). — Ueber Diazobenzolthiophenylaether s. Thiophenol.

3. **Iso- (Anti- oder stabile) Diazohydrate** werden aus ihren Kaliumsalzen durch Essigsäure als leicht zersetzliche Körper abgeschieden; die des Benzols und Toluols sind farblose Oele. Diese Substanzen sind indessen meist nicht die eigentlichen Hydrate, sondern deren neutrale Pseudoformen: prim. Arylnitrosamine ArNH.NO; in einigen Fällen, so beim Dibromanisoldiazohydrat, sind jedoch die Hydroxyl-Formen, als unbeständige, leicht in Nitrosamine übergehende Niederschläge isolirt worden, die in nicht dissoziirenden Lösungsmitteln mit $NH_3$, Acetylchlorid und $PCl_5$ energisch reagiren, während die Nitrosaminformen gegen diese Reagentien relativ indifferent sind (B. **35**, 2964).

**Isodiazobenzolkalium** $C_6H_5N_2OK$ entsteht aus norm. Diazobenzolkalium beim kurzen Erhitzen in conc. Kalilauge auf 130—135° (B. **27**, 514) und durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenylmethylnitrosamin (S. 109), in das es durch Behandlung mit Jodmethyl wieder übergeht (B. **27**, 514, 672, 680); durch Natriumamalgam wird es glatt zu Phenylhydrazin reducirt (B. **29**, 473; **30**, 339), gegen Benzoylchlorid und Natronlauge, sowie bei der Oxydation verhält es sich ähnlich wie das norm. Diazotat (s. o.; vgl. indessen auch S. 117), von welchem es sich jedoch qualitativ durch das Ausbleiben der Farbstoffbildung, z. B. beim Vermischen mit $\beta$-Naphtol in alkalischer Lösung, unterscheidet (B. **27**, 517). Isodiazobenzolkalium entsteht auch aus Anilin direct durch Einwirkung von Amylnitrit und Alkalialkoholat (B. **33**, 3511); ferner ist es aus Oxyazoxybenzol $C_6H_5(N_2O)C_6H_4OH$ durch oxydativen Abbau mittelst $MnO_4K$ erhalten worden (B. **33**, 1957). **Iso-p-diazotoluolkalium** entsteht aus seinem Isomeren schon beim Liegen an der Luft (B. **29**, 1385). **Iso-p-nitrodiazobenzolnatrium** $C_6H_4(NO_2)N_2ONa + 2H_2O$ liefert mit Jodmethyl das Nitro-

phenylmethylnitrosamin, während das Silbersalz (B. **29**, 1384) den isomeren Diazoester gibt.

4. **Diazobenzolsulfosäure**, *Benzolazosulfosäure* $C_6H_5N_2SO_3H$ ist sehr leicht zersetzlich (B. **30**, 75). Ihr Kaliumsalz entsteht, wenn man in eine kalte neutrale oder schwach alkalische Lösung von Dikaliumsulfit Diazobenzolnitrat einträgt, wobei die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. Unter anderen Bedingungen entsteht ein leichter zersetzliches, orangefarbenes Salz (B. **27**, 1715, 2930). Ueber die Lichtempfindlichkeit der diazobenzolsulfonsauren Salze und deren Anwendung in der Photographie s. B. **23**, 3131. Durch Monokaliumsulfit wird Diazobenzolnitrat zu phenylhydrazinsulfonsaurem Kalium (S. 144) reducirt, aus dem durch Oxydation mit HgO diazobenzolsulfosaures Kalium entsteht (B. **27**, 1245).

Aus p-Nitrodiazobenzolnitrat erhält man mit einem Molecül $SO_3K_2$: **p-Nitrodiazobenzolsulfonsaures Kalium**, das ebenfalls in zwei Formen zu existiren scheint, die Säure krystallisirt mit $4H_2O$ in rubinrothen Prismen (B. **30**, 90); mit 2 Mol. $SO_3K_2$ bildet sich dagegen p-Nitrophenylhydrazindisulfonsaures Kalium $C_6H_4(NO_2)N(SO_3K)NH.SO_3K$ (S. 144) (B. **29**, 1829). **p-Chlor- und p-Brombenzoldiazosulfonsäure** (B. **30**, 75).

Mit Benzolsulfinsäure (S. 164) vereinigen sich die *Diazonium*salze zu **Benzoldiazosulfonen** $C_6H_5N_2SO_2C_6H_5$, aus denen durch Spaltung mit Salzsäure Diazoniumchloride und Sulfinsäuren gewonnen werden (B. **30**, 312; **32**, 638). Dagegen bildet die Benzolsulfinsäure mit Substanzen, welche die Gruppirung $C_6H_5N:NX$ enthalten, z. B. Benzoldiazocyaniden (s. u.), den Azoverbindungen (S. 128) u. a. m. meist gegen Wasser und Säure beständige, farblose Additionsproducte: $C_6H_5N(SO_2C_6H_5)NHX$; letztere sind als Abkömmlinge des Hydrazobenzols (S. 134) zu betrachten und werden durch Alkalien wieder in ihre Componenten gespalten (B. **30**, 2548). Durch Einwirkung von $SO_2$ auf p-Nitrodiazobenzolhydrat entsteht **pp-Dinitro-benzoldiazosulfon** $NO_2C_6H_4N:N SO_2C_6H_4NO_2$ (B. **35**, 661).

5. **Diazobenzolcyanid** $C_6H_5N:NCN$ wird als unbeständiges Oel erhalten, wenn man Cyankalilösung in Diazobenzolsalzlösung einträgt, fügt man umgekehrt die Diazosalz- zur Cyankalilösung, so entsteht ein Blausäureadditionsproduct $C_6H_5N_2CN.HCN$ als gelber bei 70° schmelzender Niederschlag (vgl. S. 151). **Benzoldiazocarbonsäureamid**, *Phenylazocarbamid* $C_6H_5 N:NCONH_2$ rothgelbe Nadeln, F. 114°, entsteht durch Oxydation von Phenylsemicarbazid (S. 147) (J. ch. Soc. **1895** I, 1067; B. **28**, 1925, 2599); **Anilid** $C_6H_5N_2CONHC_6H_5$, F. 122°, aus 1,4-Diphenylsemicarbazid (S. 148; B. **29**, 1691).

Von einer Reihe substituirter Diazobenzolcyanide wurden je 2 Isomere erhalten, von denen die einen labil, die anderen stabil sind (*Syn*- und *Anti*form vgl. S. 112). Die labilen niedriger schmelzenden Modificationen entstehen nur bei niedriger Temperatur, spalten sehr leicht namentlich in Berührung mit Cu-Pulver (S. 118) Stickstoff ab unter Bildung von Benzolcyaniden, kuppeln (vgl. S. 113) und lagern sich schnell, besonders in alkoholischer Lösung, in die stabilen Isomeren um; übrigens beeinflusst die Art und Stellung der Kernsubstituenten diese Umlagerung, die bei minder glattem Verlauf auch durch Vermittelung der Benzolsulfinsäure-Additionsproducte (s. o.) erzielt werden kann (vgl. B. **30**, 2553). **Labiles p-Chlor- und p-Nitrodiazobenzolcyanid** schmelzen bei 28° und 29°, **stabiles p-Chlor- und p-Nitrodiazobenzolcyanid** schmelzen bei 106° und 86°. 2,4,6 **Tribrombenzoldiazocyanid**, labil: F. 60°, stabil: F. 117° Die stabilen Cyanide nähern sich in ihrem Verhalten den Azokörpern (S. 129); sie verbinden sich meist leicht mit Blausäure zu Imidocyaniden (s. o.), mit Wasser zu Diazocarbonsäureamiden mit Alkoholen zu Imidoaethern,

aus denen durch Verseifung die Kaliumsalze der entsprechenden Diazobenzolcarbonsäuren erhalten werden; die Säuren selbst sind sehr zersetzlich (B. **28**, 670, 2072; **30**, 2529). **Tribrombenzolazocarbonsäure** $C_6H_2Br_3.N_2COOH$ wird aus ihrem Amid, dem Oxydationsproduct des Tribromphenylsemicarbazids erhalten (B. **28**, 1929).

## Die wichtigsten Zersetzungen der Diazobenzolsalze.

Die Zersetzungen der Diazosalze, bei denen unter Entwickelung von Stickstoff die Atome anderer Metalloïde oder Atomgruppen an die Stelle treten, die vorher von Stickstoff besetzt war, sind von der grössten Bedeutung für die Beziehungen sehr vieler verschiedenartiger Di- und Polysubstitutionsproducte des Benzols und seiner Homologen zueinander (vgl. S. 27).

1. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff: a) Erwärmt man Diazoniumsalze mit Alkoholen, so können zwei Reactionen Platz greifen:

$$\text{I. } C_6H_5N_2Cl + C_2H_5OH = C_6H_5OC_2H_5 + HCl + N_2$$
$$\text{II. } C_6H_5N_2Cl + C_2H_5OH = C_6H_6 + C_2H_4O + HCl + N_2;$$

nach I. entstehen Phenolaether, nach II. Benzolkohlenwasserstoffe unter Bildung von Aldehyd als Nebenproduct (A. **187**, 69; **217**, 189; B. **9**, 899; **17**, 1917; **18**, 65). Vielfach verlaufen beide Reactionen nebeneinander: festes Benzoldiazoniumchlorid oder -sulfat geben mit absol. Methylalkohol: Anisol, mit Aethylalkohol: Phenetol neben wenig Benzol; bei den negativ substituirten Benzolen tritt der Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff in den Vordergrund. Mehrwerthige Alkohole scheinen dagegen nur Phenolaether zu bilden (B. **34**, 3337; **35**, 998; **36**, 2061).

Beim Erwärmen mit Phenolen werden die Diazoniumsalze unter $N_2$-Entwickelung z. Th. auch in Phenylaether übergeführt, vorwiegend jedoch entstehen Oxydiphenyle (C. 1903 I, 705).

b) Die aus den Diazoverbindungen durch Reduction entstehenden Arylhydrazine (vgl. Phenylhydrazin) werden beim Kochen mit Kupfersulfat oder Eisenchlorid so oxydirt, dass unter Stickstoffentwickelung ein H-Atom an Stelle der Hydrazingruppe tritt:

$$C_6H_5NHNH_2 + O = C_6H_6 + N_2 + H_2O.$$

Auf der intermediären Bildung von Hydrazinen, die dann durch noch unveränderte Diazoverbindung oxydirt werden (vgl. B. **36**, 813), beruhen wahrscheinlich auch die folgenden Reactionen zum Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff:

c) Kochen der Diazoniumchloride mit Zinnchlorürlösung (B. **22**, R. 741).

d) Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf die Diazoniumsalze (B. **35**, 162; A. **320**, 143).

e) Lösen der Diazoverbindung in Aetznatron und Versetzen mit Zinnoxydulnatron (B. **36**, 813). Als Nebenproducte entstehen häufig auch Diphenylverbindungen (S. 120). Isodiazotate (S. 115) werden durch Zinnoxydulnatron nicht reducirt (B. **36**, 2065).

f) Kochen der Diazide von Sulfosäuren mit Kupferpulver und Ameisensäure (B. **23**, 1632).

2. Ersatz der Diazogruppe durch Halogene: a) Man behandelt die Diazobenzolsalze mit Halogenwasserstoffsäuren. Am leichtesten wirkt von den vier Halogenwasserstoffsäuren die Jodwasserstoffsäure:

$$C_6H_5N_2.OSO_3H + HJ = C_6H_5J + N_2 + SO_4H_2.$$

Die Halogenwasserstoffsäuren verwendet man oft in Eisessiglösung.

Man kann auch so verfahren, dass man die Brom- oder Jodhydrate der Basen mit Salpetersäure behandelt.

b) Man lässt concentrirte Halogenwasserstoffsäuren auf Diazoamidoverbindungen (S. 123) einwirken, eine Reaction, die besonders für die Darstellung von Fluor- und Chlorverbindungen empfohlen wird (B. **21**, R. 97):

$$C_6H_5.N{=}N{-}NH.C_6H_5 + 2HFl = C_6H_5Fl + N_2 + FlH.NH_2.C_6H_5.$$

c) Chlor- und Bromverbindungen entstehen auch durch Erhitzen der Platinchlorid- oder Platinbromiddoppelverbindungen der Diazochloride oder Diazobromide für sich oder besser mit Soda oder Chlornatrium gemischt:

$$(C_6H_5N_2Cl)_2PtCl_4 = 2C_6H_5Cl + 2N_2 + Pt + 2Cl_2.$$

d) Zur Darstellung von Bromverbindungen eignen sich die sog. Diazobenzolperbromide, die durch Kochen mit Alkohol in die Bromide übergehen, wobei der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird:

$$C_6H_5N_2Br_3 + CH_3CH_2OH = C_6H_5Br + N_2 + 2HBr + CH_3CHO.$$

Die sämmtlichen unter a), b), c) und d) geschilderten Reactionen wurden bereits von P. Griess beobachtet, an sie schliesst sich eine von Sandmeyer entdeckte Reaction (B. **17**, 2650; **23**, 1880), die einer weitgehenden Verallgemeinerung fähig war. Dieselbe beruht auf durch Kupferoxydulsalze bewirkten Zersetzungen der Diazosalze:

e) Versetzt man eine wässerige Lösung von Diazobenzolchlorid mit Kupferchlorür, so entsteht zunächst eine additionelle Verbindung $C_6H_5N_2Cl.Cu_2Cl_2$, die sich beim Erwärmen umsetzt in $C_6H_5Cl$ (B. **19**, 810; **23**, 1628; A. **272**, 141; B. **33**, 2544):

$$C_6H_5N_2Cl(Cu_2Cl_2) = C_6H_5Cl + N_2 + Cu_2Cl_2.$$

In ähnlicher Weise wirkt auf die entsprechenden Diazobenzolsalze Kupferbromür und Kupferjodür. Lässt man auf ein Diazoniumchlorid Kupferbromür einwirken, so entsteht unter geeigneten Bedingungen vorwiegend das entsprechende Brombenzol, ein Beweis, dass das Kupferhalogenür wesentlich an der Reaction betheiligt ist.

Eine ebenfalls sehr verallgemeinerungsfähige Abänderung dieses Verfahrens besteht darin, die Diazoverbindung bei Gegen-

wart von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure mit Kupferpulver zu behandeln; letzteres scheint im wesentlichen katalytisch zu wirken (B. **23**, 1218; **25**, 1091 Anm.).

3. Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl. a) Kocht man die Diazoniumsalze, am besten die Sulfate, mit Wasser, so wird die Diazogruppe durch Hydroxyl ersetzt, wie oben S. 111 schon erwähnt wurde:

$$C_6H_5N_2Br + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + HBr$$
$$C_6H_5N_2NO_3 + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + NO_3H$$
$$C_6H_5N_2SO_4H + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + SO_4H_2.$$

Bei der Zersetzung der Diazonitrate entstehen als Nebenproducte Nitrophenole. Geschwindigkeit der Phenolspaltung s. A. **325**, 292.

4. Ersatz der Diazogruppe durch die Sulfhydratgruppe. Erwärmt man das Diazid der Sulfanilsäure (S. 162), ein cyclisches Diazoniumsalz, mit alkoholischem Kaliumsulfid (B. **20**, 350), so entsteht das Kaliumsalz der p-Thiophenolsulfosäure:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N_2\\ [4]SO_3\end{matrix}\right> + SK_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]SK\\ [4]SO_3K\end{matrix}\right. + N_2.$$

Mercaptan vereinigt sich mit dem Sulfanilsäurediazid zu einer Verbindung, die sich beim Erwärmen zersetzt in Thiophenolaethylaether-p-sulfosäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}N_2\\ SO_3\end{matrix}> \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}N_2SC_2H_5\\ SO_3H\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}SC_2H_5.\\ SO_3H\end{matrix}$$

Mit xanthogensauren Salzen (Bd. I) bilden die Diazoniumsalze aromatische Xanthogensäureester, wie $C_6H_5S.CSOC_2H_5$, welche beim Verseifen Thiophenole liefern (J. pr. Ch. [2] **41**, 184).

Die Bildung von Di-p-nitrophenyldisulfid durch Zersetzung des entsprechenden Diazosulfids und -mercaptans wurde schon oben (S. 115) erwähnt.

5. Ersatz der Diazogruppe durch den Sulfinsäurerest (S. 163) wird erzielt, indem man in Lösungen von Diazoniumsulfaten schweflige Säure einleitet oder mit alkoh. $SO_2$-Lösung unter Zusatz von Bisulfit behandelt und darauf mit Cu-Pulver zersetzt (B. **32**, 1136; C. 1902 I, 959).

$$C_6H_5N_2(SO_4H) + SO_2 + Cu = C_6H_5SO_2H + N_2 + SO_4Cu.$$

6. Ersatz der Diazogruppe durch die Nitrogruppe. Man fügt die Diazobenzolnitritlösung zu frisch gefälltem Kupferoxydul oder zersetzt die Lösungen von Diazoniumnitrat-Quecksilbernitrit $C_6H_5N_2NO_3.Hg(NO_2)_2$ mit Kupferpulver (B. **33**, 2551).

7. In einzelnen Fällen lässt sich die Diazogruppe auch durch Aminreste substituiren, so in dem Diazid der Amidoanthrachinonsulfosäure durch Behandlung mit Ammoncarbonat oder Aminen (B. **35**, 2593).

8. Ersatz der Diazogruppe durch die Cyangruppe. Diese Reaction verknüpft die Nitroamidobenzole mit den Nitrobenzoësäuren und diese mit den Phtalsäuren durch glatte Uebergänge, eine Thatsache, deren Bedeutung in anderem Zusammenhang bereits S. 31 hervorgehoben wurde. Man fügt zu einer

mit Cyankalium versetzten Kupfervitriollösung eine Diazobenzolchlorid-Lösung (B. **20**, 1495; **23**, 1630) (vgl. S. 116):

$$C_6H_5N_2CN = C_6H_5CN + N_2.$$

9. In gleicher Weise findet bei der Einwirkung von **Rhodankalium** und Kupferrhodanür auf Diazosalze der Ersatz der Diazogruppe durch die Rhodangruppe statt (vgl. S. 114) B. **23**, 770).

10. Versetzt man eine Lösung von Diazobenzolsulfat mit **cyansaurem** Kalium und darauf mit Kupferpulver (B. **25**, 1086), so entsteht **Phenylisocyanat** oder *Carbanil* (S. 97).

11. Bildung von Diphenylverbindungen aus Diazoverbindungen. Diphenylverbindungen entstehen häufig als Nebenproducte bei der Behandlung von Diazoverbindungen mit Reductionsmitteln, wie **Zinnchlorür** (B. **18**, 965), Alkohol und Kupferpulver (B. **23**, 1226), **Alkohol allein** oder Natriumaethylat (B. **28**, R. 389), aber auch bei der Einwirkung von **Wasser**, von Phenol (s. o. S. 117 und B. **23**, 3705), sowie von Ferridcyankalium (B. **26**, 471). In aromatische Kohlenwasserstoffe und heterocyclische Verbindungen, wie Thiophen, Pyridin, Chinolin wird durch Diazobenzolchlorid die **Phenylgruppe** eingeführt, besonders leicht bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. **26**, 1994):

$$C_6H_5N_2Cl + C_6H_6 \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5C_6H_5 + N_2 + HCl.$$

Auch in den Diazooxyden, Diazosulfiden und Isodiazohydraten (S. 114. 115) wird der Diazorest leicht durch cyclische Reste ersetzt (B. **28**, 404; **29**. 165, 274, 452):

$$[NO_2C_6H_4N_2]_2S + 2C_6H_6 = 2NO_2C_6H_4.C_6H_5 + N_2 + H_2S.$$
$$C_6H_5N_2OH + C_5H_5N\,(Pyridin) = C_6H_5.C_5H_4N + N_2 + H_2O.$$

12. Behandelt man Diazoniumsalze mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung, so werden sie meist unter N-Entwickelung in Azobenzole übergeführt:

$$2C_6H_5N_2Cl + Cu_2O = C_6H_5N:NC_6H_5 + N_2 + CuCl_2 + CuO;$$

die Diazoniumsalze aus o- und p-Nitranilin und aus Anthranilsäure geben dagegen die entsprechenden Diphenylderivate (A. **320**, 122).

Andere Reactionen der Diazoverbindungen, bei denen keine Abspaltung von Stickstoff stattfindet. 1. Durch Reduction gehen die Diazosalze in Phenylhydrazine über (S. 137).

Durch Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf Zinkaethyl in aetherischer Lösung entstehen aethylirte Phenylhydrazine und daneben Diaethylbenzidin (B. **35**, 4179).

2. Durch Oxydation in alkalischer Lösung werden die Diazoverbindungen in Nitrosobenzol (S. 70) und Phenylnitroamin oder Diazobenzolsäure (S. 109) umgewandelt.

3. Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten der Diazoverbindungen gegen Ammoniak, Alkylamine, Anilin und verwandte Basen, sowie gegen Phenole, wobei Diazoimido- (S. 126), Diazoamido- (s. unten) und Amido- oder Oxyazoverbindungen (S. 131) entstehen. Erst bei den genannten Körperklassen werden diese wichtigen Reactionen eingehend erörtert.

4. Durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Körper, welche die Gruppe $CH_2.CO$ enthalten, entstehen Hydrazone oder gemischte Azoverbindungen (S. 129). Die primär gebildeten Hydrazone setzen sich häufig mit weiteren Diazobenzolsalzmengen um in die sog. *Formazyl*verbindungen, die zu der Klasse der Amidine gehören (vgl. S. 150 u. Bd. I) (B. **27**, 147, 320, 1679; **29**, 1386, **31**, 3122, **32**, 2880).

**9. Diazoamido-, 10. Disdiazoamido-verbindungen.**

Die Diazoamidoverbindungen leiten sich von einem noch unbekannten Stickstoffwasserstoff $NH{=}N{-}NH_2$, dem *Amidin der salpetrigen Säure*, ab, indem der Wasserstoff der Imidogruppe durch einen aromatischen Rest wie Phenyl, Tolyl u. a. m., der Wasserstoff der Amidogruppe durch aliphatische oder aromatische Reste ersetzt ist: gemischte und rein aromatische Diazoamidoverbindungen. Die Disdiazoamidoverbindungen sind Abkömmlinge des ebenfalls unbekannten Stickstoffwasserstoffs $NH{=}N{-}NH{-}N{=}NH$.

Bildungsweisen der Diazoamidoverbindungen. Sie entstehen durch Umsetzung von primären und secundären Aminen mit Diazosalzen: 1a) Primäre aromatische Amine liefern je nach den Versuchsbedingungen Diazoamido- oder Disdiazoamidokörper. Diazoamidoverbindungen entstehen bei Einwirkung aequimolecularer Mengen Diazoniumsalz und primärem Amin:

$$C_6H_5N_2.Cl + NH_2C_6H_5 = C_6H_5N{=}N.NHC_6H_5 + HCl.$$

Substituirte Aniline, welche den Substituenten in p- oder o-Stellung enthalten, reagiren im wesentlichen wie Anilin selbst, dagegen tritt bei den metasubstituirten, wie m-Toluidin die Bildung von Amidoazokörpern (vgl. S. 131) in den Vordergrund (J. pr. Ch. [2] **65**, 401).

Diazoamidoverbindungen entstehen daher auch, wenn Alkalinitrit bei Abwesenheit von Mineralsäuren auf die Salze primärer Amine einwirkt:

$$2C_6H_5NH_2HCl + NO_2K = C_6H_5N{=}N.NH.C_6H_5 + KCl + HCl + 2H_2O.$$

1b) Lässt man dagegen in alkalisch alkoholischer Lösung auf zwei Molecüle Diazobenzolsalz ein Molecül Anilin einwirken, so entsteht eine Disdiazoverbindung, die man auch erhält bei der Umsetzung von Diazobenzolchlorid mit Diazoamidobenzol (B. **27**, 703):

$$2C_6H_5N_2Cl + C_6H_5NH_2 = \begin{matrix}C_6H_5N{=}N\\C_6H_5N{=}N\end{matrix}\!\!>NC_6H_5 + 2HCl.$$

$$C_6H_5N_2Cl + C_6H_5N{=}N.NHC_6H_5 = \begin{matrix}C_6H_5N{=}N\\C_6H_5N{=}N\end{matrix}\!\!>NC_6H_5 + HCl.$$

Lässt man in kaltes conc. Ammoniak eine Diazobenzolsalzlösung

einfliessen, so entsteht auch Disdiazobenzolamid $C_6H_5N{:}N.NH.N{:}NC_6H_5$ (B. **28**, 171).

Reactionsverlauf bei der Bildungsweise 1a) von Diazoamidoverbindungen. Sehr bemerkenswerth ist die Thatsache, dass z. B. aus Diazobenzolchlorid und p-Toluidin dasselbe Diazobenzol-p-amidotoluol entsteht, wie aus Diazo-p-toluolchlorid und Anilin, obgleich man dabei das Auftreten verschiedener Verbindungen hätte erwarten sollen:

$$C_6H_5N_2Cl + NH_2[4]C_6H_4[1]CH_3 \longrightarrow \text{I. } C_6H_5N{=}N.NH[4]C_6H_4[1]CH_3$$
$$CH_3[1]C_6H_4[4]N_2Cl + NH_2C_6H_5 \longrightarrow \text{II. } CH_3[1]C_6H_4[4]N{=}N.NHC_6H_5.$$

Zur Feststellung der Constitution der entstehenden Substanzen ist deren Umsetzung mit Phenylisocyanat geeignet; mit demselben verbindet sich z. B. Diazobenzol-p-amidotoluol zu einem Harnstoff, dem je nach der Constitution der Diazoamidoverbindungen entweder die der Formel I entsprechende Formel I′ oder die der Formel II entsprechende Formel II′ zukommen muss:

$$\text{I}'.\ CO\Big<{NHC_6H_5 \atop N\big<{[4]C_6H_4[1]CH_3 \atop N{=}N.C_6H_5}} \longrightarrow CO\Big<{NHC_6H_5 \atop NH[4]C_6H_4[1]CH_3} + C_6H_5OH + N_2$$

$$\text{II}'.\ CO\Big<{NHC_6H_5 \atop N\big<{C_6H_5 \atop N{=}N[4]C_6H_4[1]CH_3}} \longrightarrow CO\Big<{NHC_6H_5 \atop NHC_6H_5} + CH_3[1]C_6H_4[4]OH + N_2.$$

Zerlegt man den Harnstoff mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht Phenyl-p-tolylharnstoff, Phenol und Stickstoff, während nach Formel II′ sich sym. Diphenylharnstoff, p-Kresol und Stickstoff ergeben müsste. Das Diazobenzol-amido-p-toluol ist daher nach Formel I constituirt.

Die Imidogruppe scheint sich meist an das negativere (z. B. $NO_2$- oder Br-substituirte) Radical zu binden (H. Goldschmidt, B. **21**, 2578). Man kann sich von dieser Erscheinung Rechenschaft geben, wenn man annimmt, dass sich zunächst je zwei Molecüle der primären Base mit dem Diazoniumsalz zu *Ortho-trianiliden* der salpetrigen Säure vereinigen und darauf sogleich Abspaltung eines Mol. Anilin oder Toluidin erfolgt, der Reactionsverlauf also folgendem Schema entspricht:

$$N{:}N(C_6H_5)Cl \xrightarrow[-HCl]{+2NH_2C_7H_7} N\begin{cases}NHC_7H_7\\NHC_6H_5\\NHC_7H_7\end{cases} \xrightarrow{-NH_2C_7H_7} N\Big<{NC_6H_5 \atop NHC_7H_7}.$$

$$N{:}N(C_7H_7)Cl \xrightarrow[-HCl]{+2NH_2C_6H_5} N\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_7H_7\\NHC_6H_5\end{cases} \xrightarrow{-NH_2C_6H_5} N\Big<{NC_6H_5 \atop NHC_7H_7}.$$

Die norm. Diazoalkalisalze (S. 114) liefern ebenfalls Diazoamidoverbindungen; über die sich dabei abspielenden Vorgänge s. B. **29**, 289. Die aus den normalen Salzen durch Umlagerung hervorgehenden Isodiazosalze sind jedoch im allgemeinen nicht reactionsfähig.

1 c) Auch primäre aliphatische Amine bilden Diazoamido- und Disdiazoamidoverbindungen (B. **22**, 934). 1 d) Secundäre aliphatische Amine geben gemischte fett-aromatische Diazoamidoverbindungen (B. **8**, 148, 843).

2. Diazoamidoverbindungen entstehen auch durch Einwirkung von freier salpetriger Säure auf alkoholische Lösungen freier primärer Amine, indem sich das zunächst entstehende freie Diazobenzolhydrat oder -anhydrid (vgl. S. 114) mit Anilin umsetzt:

$$C_6H_5N_2.OH + NH_2C_6H_5 = C_6H_5N{=}N.NHC_6H_5 + H_2O.$$

Lässt man Nitritsalze, wie Silbernitrit, auf freies Anilin wirken, so entstehen Salze der Diazoamidoverbindungen $C_6H_5N_2.NAgC_6H_5$ (B. **29**, R. 1158).

3. Auch aus Nitrosaminen und primären Aminen entstehen Diazoamidoverbindungen.

Aus Diphenylnitrosamin und p-Toluidin wird z. B. Diazoamidotoluol erhalten, so dass die Nitrosogruppe des Nitrosamins ähnlich wie salpetrige Säure auf das primäre Amin wirkt (vgl. B. **27**, 655).

Auch Nitrosoacetanilid (S. 109) setzt sich mit Anilin um, wobei sich Essigsäure neben Diazoamidobenzol bildet. Wendet man auf je zwei Mol. Nitrosoacetanilid ein Mol. Anilin an und lässt die Substanzen in alkalischer Lösung aufeinander einwirken, so wird eine aromatische Disdiazoamidoverbindung erhalten:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3CO \end{matrix}{>}N{-}NO + NH_2C_6H_5 = C_6H_5NH{-}N{=}NC_6H_5 + CH_3COOH$$

$$2\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3CO \end{matrix}{>}N{-}NO + NH_2C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5N{=}N \\ C_6H_5N{=}N \end{matrix}{>}NC_6H_5 + 2CH_3COOH.$$

Diazoamidoverbindungen aus primären aromatischen Basen.

**Diazoamidobenzol**, *Benzoldiazoanilid, Diazobenzolanilid* (B. **14**, 2443 Anm.) $C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_5$, F. 96°, explodirt beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Es entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in die gekühlte alkoholische Anilinlösung (Griess, A. **121**, 258), beim Mengen von Diazobenzolnitrat mit Anilin (B. **7**, 1619), beim Mischen von Anilinchlorhydrat (B. **8**, 1074) oder Anilinsulfatlösung mit kalter Natriumnitritlösung (B. **17**, 641; **19**, 1953; **20**, 1581). Durch Vereinigung von Diazobenzolimid (S. 126) mit Phenylmagnesiumbromid (S. 157) bildet sich ein Salz $C_6H_5N_2N$ (Mg Br) $C_6H_5$ des Diazoamidobenzols, aus welchem letzteres beim Zersetzen mit Wasser entsteht (B. **36**, 910). Es bildet goldgelbe glänzende Blättchen oder Prismen. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Seine Umsetzungen werden weiter unten besprochen, die merkwürdigste ist die Umlagerung in das isomere *Amidoazobenzol* (s. S. 131).

Seine Salze sind sehr unbeständig, aber mit Salzsäure und Platinchlorid bildet es ein Doppelsalz $(C_{12}H_{11}N_3.HCl)_2PtCl_4$, das in röthlichen Nadeln krystallisirt. Mengt man die alkoholische Lösung von Diazoamidobenzol mit Silbernitratlösung, so scheidet sich die Verbindung $C_6H_5.N_2.NAg.C_6H_5$ in röthlichen Nadeln aus. Mit Natrium in aetherischer Lösung geht es in $C_6H_5NNa$ $N{=}N.C_6H_5$ über, das durch Wasser zersetzt wird (B. **27**, 2315); Cupro-Salz vgl. C. **1900** I, 659. **Benzoldiazoacetanilid** $C_6H_5N{=}N{-}N(COCH_3)C_6H_5$ schmilzt bei 130° unter Zersetzung und wird durch Stehen von Diazoamidobenzol mit Essigsäureanhydrid in Toluollösung erhalten (B. **24**, 4156).

Von den drei Diazoamidotoluolen ist nur das **Diazo-p-amidotoluol**, F. 91°, beständig. Die Diazoamidoverbindungen von o- und m-Toluidin lagern sich sofort in die isomeren Amidoazoverbindungen um.

Diazoamidoverbindungen mit zwei verschiedenen aromatischen Resten Gemischte Diazoamidoverbindungen, wie **Diazobenzol-p-amidobrombenzol**, F. 91⁰ (B. **20**, 3012), o-, m-, **p-Dinitro-diazoamidobenzol**, F. 196⁰, 194⁰, 22?⁰ (B. **27**, 2201; **28**, R. 303), **Diazobenzol-p-amidotoluol** können aus den Diazoverbindungen der beiden Componenten mit den freien Amidoverbindungen erhalten werden, also Diazobenzol-p-amidotoluol sowohl aus Diazobenzolsalz mit p-Toluidin, als aus p-Diazo-toluolsalz mit Anilin (Näheres vgl. S. 122).

**Disdiazobenzolamid** $(C_6H_5N:N)_2NH$ (B. **27**, 899), äusserst zersetzlich. **Disdiazobenzolanilid** $C_6H_5N{=}N{-}N(C_6H_5){-}N{=}NC_6H_5$, gelbe glänzende Blättchen, die bei 80—81⁰ im Schmelzröhrchen verpuffen (B. **27**, 703, 2597).

Gemischte fett-aromatische Diazoamidoverbindungen. **Diazobenzolmethylamid** $C_6H_5N:N.NHCH_3$ oder $C_6H_5NH.N:NCH_3$, farblose Tafeln, F. 37⁰, entsteht aus Diazobenzolimid (S. 126) und Methylmagnesiumjodid, zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Anilin, $N_2$ und Methylalkohol, mit Säuren entstehen die Ester des letzeren: Chlormethyl, Essigsäuremethylester, Benzoësäuremethylester (B. **36**, 909). **Diazobenzolaethylamin** $C_6H_5N{=}N.NHC_2H_5$ (?), gelbes Oel. **Diazobenzol-dimethylamin** $C_6H_5N{=}N.N(CH_3)_2$, gelbliches Oel (B. **8**, 148). **Diazobenzolpiperidin** $C_6H_5N{=}N.NC_5H_{10}$, F. 43⁰. Die Diazopiperidine dienen zweckmässig zur Darstellung von Fluorverbindungen (S. 55).

**Disdiazobenzolmethylamin** $(C_6H_5N{=}N)_2NCH_3$, hellgelbe, bei 112⁰ schmelzende Nadeln. **Disdiazobenzolaethylamin**, F. 70⁰ (B. **22**, 934).

**Die Umsetzungen der Diazoamidoverbindungen.** 1. Die merkwürdigste Eigenschaft derjenigen Diazoamidoverbindungen, die in p-Stellung zu der NH-Gruppe ein vertretbares Wasserstoffatom enthalten, ist ihre Fähigkeit, sich in isomere p-Amidoazoverbindungen umzulagern. Die Amidogruppe steht in der Amidoazoverbindung in p-Stellung zur Bindungsstelle (s. S. 131):

$$C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5N{=}N[1]C_6H_4[4]NH_2.$$

Diese Umwandlung erfolgt bei Gegenwart einer kleinen Menge Anilinsalz in einigen Tagen. Man kann sich die Umsetzung so vorstellen, dass stets eine gleich grosse Anilinmenge entsteht, als zu der Umsetzung verbraucht wird, folglich reicht eine kleine Menge Anilinsalz hin, um eine grosse Menge Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol umzuwandeln (Kekulé, Z. f. Ch. (1866) 689; B. **25**, 1376). Die Geschwindigkeit der Umwandlung ist proportional der Stärke der Säure, deren Anilinsalz man anwendet (B. **29**, 1899). Aus einem gegen Säuren nahezu indifferenten Körper, wie Diazoamidobenzol, entsteht eine starke Base, wie Amidoazobenzol. Derartige intramolekulare Atomverschiebungen, bei denen sich indifferente Verbindungen in starke Basen oder starke Säuren umlagern, sind verschiedene bekannt, z. B. die Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin, von Benzil in Benzilsäure u. a. m. (vgl. S. 136).

2. Durch Säureanhydride kann der Imidowasserstoff der Diazoamidobenzole durch Säureradicale ersetzt werden (s. o. Benzoldiazoacetanilid).

3. Mit Phenylisocyanat vereinigen sich die Diazoamidoverbindungen zu Harnstoffderivaten. Ueber die Bedeutung dieser Reaction vgl. S. 122.

Während bei den genannten Reactionen die Diazoamidoverbindung sich nicht spaltet, erfolgt sehr leicht eine Spaltung 4) beim Behandeln mit conc. Halogenwasserstoffsäuren, wobei sich die Diazoamidoverbindungen ähnlich wie die Diazoniumsalze verhalten: es bilden sich Halogenbenzole; als Nebenproducte entstehen Salze der vorher mit dem Diazorest verbundenen Basen. Daher werden die Diazoamidoverbindungen auch bei Gegenwart von Säuren durch salpetrige Säure völlig in Diazobenzolsalze umgewandelt. Besonders geeignet erwies sich das Verhalten der Diazoamidoverbindungen gegen conc. Fluorwasserstoffsäure unter Anwendung der Diazopiperidine zur Darstellung von Fluorbenzolen (A. **243**, 220):

$$C_6H_5N{=}N.NC_5H_{10}+2HFl=C_6H_5Fl+N_2+HFl.HNC_5H_{10}.$$

5. Durch Kochen mit Wasser liefern die Diazoamidoverbindungen Phenole neben Basen.

6. Durch Reduction der Diazoamidoverbindungen ist es nicht gelungen, die Hydrazoamidoverbindungen, z. B. $C_6H_5NH{-}NH{-}NH\,C_6H_5$ zu erhalten, es findet vielmehr stets Spaltung in ein Phenylhydrazin und ein Anilin statt.

7. Beim Kochen mit schwefliger Säure in alkoholischer Lösung wird die Diazogruppe durch die Sulfogruppe ersetzt:

$$C_6H_5N_2NHC_6H_5+2SO_2+2H_2O=C_6H_5SO_3H+N_2+C_6H_5NH_2.SO_3H_2.$$

## 11. Diazooxyamidoverbindungen.

Diese Verbindungen entstehen 1. aus Diazoverbindungen mit β-Alkyl- und Alphylhydroxylaminen, — auch aus Oximen und Diazoverbindungen entstehen ähnliche Substanzen (vgl. B. **32**, 1546) —, 2. aus Phenylhydrazinen mit Nitrosobenzolen, im letzteren Falle unter Abspaltung von Wasserstoff; verwendet man bei dieser Reaction α-alkylirte Phenylhydrazine, so entstehen Substanzen wie $C_6H_5N(CH_3)N\underset{\diagdown O \diagup}{\overline{\qquad}}NC_6H_5$ oder $C_6H_5N(CH_3)N{:}\underset{\ddot{O}}{N}C_6H_5$, also Analoga der Azoxyverbindungen (S. 127).

**Diazooxyamidobenzol** $C_6H_5N_2.N(OH)C_6H_5$, F. 127°, gelbliche, seidenglänzende Nadeln, aus Nitrosobenzol mit Phenylhydrazin oder aus Diazobenzol mit Phenylhydroxylamin. **Benzoldiazooxyamidomethan** $C_6H_5N_2.N(OH)CH_3$, F. 70°, aus β-Methylhydroxylamin und Diazobenzolchlorid (B. **30**, 2278). **Benzoldiazooxyphenylmethylamid** $C_6H_5(N_2O).N(CH_3)C_6H_5$, F. 72°, aus Nitrosobenzol und α-Methylphenylhydrazin (S. 140), ist mit Wasserdämpfen

flüchtig, gibt bei der Reduction Benzoldiazophenylmethylamid neben andern Körpern (B. **32**, 3554).

## 12. Diazoimidoverbindungen.

Die Diazoimidoverbindungen sind Aether der *Stickstoffwasserstoffsäure*, sie entstehen 1) durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Diazobenzolperbromide:

$$C_6H_5N_2.Br_3 + NH_3 = C_6H_5N\langle{}^{N}_{\ddot{N}} + 3HBr.$$

2. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Diazobenzolsulfat (B. **25**, 372; **26**, 1271):

$$C_6H_5N_2SO_4H + NH_2OH = C_6H_5N_3 + H_2O + SO_4H_2.$$

Das Hydroxylamin kann zuweilen durch die Salze der Hydroxylamindisulfosäure ersetzt werden (B. **33**, 3408).

3. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Phenylhydrazinchlorhydrat, indem die zunächst entstehenden Nitrosophenylhydrazine unter Abspaltung von Wasser in Phenyldiazoimide übergehen (B. **35**, 1032):

$$C_6H_5N\langle{}^{NH_2}_{NO} = C_6H_5N\langle{}^{N}_{\ddot{N}} + H_2O.$$

4. Aus Phenylhydrazin und Diazobenzolsulfat (B. **20**, 1528; **21**, 3415; **33**, 2741; J. pr. Ch. [2] **66**, 336):

$$C_6H_5N\langle{}^{NH_2}_{N:NC_6H_5} = C_6H_5N\langle{}^{N}_{\ddot{N}} + C_6H_5NH_2.$$

5. Aus Hydrazin und Diazobenzolsulfat entstehen einerseits Diazobenzolimid und Ammoniak, andrerseits Anilin und Azoimid oder Stickstoffwasserstoffsäure als Nebenproducte, Reactionen, die auf Zerfall desselben nicht gefassten Zwischenproductes $C_6H_5$ $N{=}N{-}NHNH_2$ zurückzuführen sind (B. **26**, 88, 1271) (vgl. Buzylenverbindungen (S. 154):

$$NH_3 + C_6H_5N_3 \longleftarrow C_6H_5N:N.NH.NH_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + N_3H.$$

**Diazobenzolimid**, *Stickstoffwasserstoffsäurephenylester*, $C_6H_5N_3$, $Kp._{12}$ 59°, bildet ein gelbes Oel von betäubendem Geruch, das unter gewöhnlichem Druck erhitzt explodirt.

o-, m- und p-**Nitrodiazobenzolimid** $NO_2C_6H_4N_3$, F. 52°, 55° und 74°. p-**Bromdiazobenzolimid**, F. 20° (B. **33**, 3409).

Umwandlungen der Diazobenzolimidoverbindungen. 1. Beim Kochen mit Salzsäure zerfallen sie in Stickstoff und Chloranilin (B. **19**, 313). 2. Beim Kochen mit Schwefelsäure zerfallen sie in Stickstoff und Amidophenole (B. **27**, 192). 3. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge werden die in o- oder p-Stellung nitrirten Diazobenzolimidverbindungen zum Theil in Nitrophenole und Stickstoffwasserstoffsäure gespalten (B. **25**, 3328).

4. Beim Erhitzen für sich werden die orthonitrirten Diazoimide in Stickstoff und o-Dinitrosobenzole (S. 70) gespalten.

5. Mit Methylmagnesiumjodid und Phenylmagnesiumbromid bildet das Diazobenzolimid unter Spaltung des Stickstoffringes Salze von Diazoamid-Verbindungen (vgl. S. 123 u. 124).

6. Mit Acetylendicarbonsäureester verbindet sich das Diazobenzolimid additionell, mit $\beta$-Ketoncarbonsäureestern, sowie mit Malonestern unter Austritt von $H_2O$ bez. Alkohol zu fünfgliederigen heterocyclischen Ringsystemen der **Triazolgruppe** (B. **35**, 4041) z. B.:

$$N{<}^{N}_{NC_6H_5} + \begin{matrix} CH_2COOR \\ COCH_3 \end{matrix} = N{<}^{N\text{———}CCOOR}_{N(C_6H_5).CCH_3} + H_2O.$$

## 13. Azoxyverbindungen.

Bildungsweisen. 1. Durch Reduction von Nitro- und Nitrosoverbindungen mit methyl- oder aethylalkoholischer Kalilauge (B. **26**, 269; C. 1903 I, 324):

$$4C_6H_5NO_2 + 3HCH_2ONa = 2(C_6H_5N)_2O + 3HCO_2Na + 3H_2O.$$

Auch Natriumamalgam und Alkohol, Zinkstaub in alkoholischem Ammoniak, arsenige Säure in alkoholischer Lösung (B. **28**, R. 125) reduciren Nitroverbindungen zu Azoxyverbindungen. 2. Durch Oxydation von Amido- und Azoverbindungen (Z. f. Ch. (1866) 309; B. **6**, 557; **18**, 1420), sowie durch freiwillige Oxydation von $\beta$-Phenylhydroxylamin (S. 72) an der Luft, wobei intermediär Nitrosobenzol entsteht, das sich mit noch unverändertem $\beta$-Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol vereinigt; über sterische Hinderung dieser Vereinigung s. S. 71.

Verhalten. 1. Durch Reduction beim Erhitzen mit Eisenfeile liefern sie Azoverbindungen, mit Schwefelammonium Hydrazoverbindungen, mit sauren Reductionsmitteln Amidoverbindungen als Spaltungs- und Umsetzungsproducte primär entstandener Hydrazoverbindungen. 2. Merkwürdig ist ihre Umlagerung beim schwachen Erwärmen mit conc. Schwefelsäure in Oxyazoverbindungen (Wallach und Belli, B. **13**, 525; vgl. B. **33**, 3192 u. C. 1903 I, 324).

**Azoxybenzol,** *Azoxybenzid* $C_6H_5{-}\overset{\diagup O \diagdown}{N\text{——}N}{-}C_6H_5$, F. 36°, bildet hellgelbe Nadeln (vgl. indessen C. 1903 I, 1083), die sich in Wasser nicht, leicht in Alkohol und Aether lösen. Bei der Destillation geht es zum Theil in Azobenzol und Anilin über, mit conc. $SO_4H_2$ in p-Oxyazobenzol neben anderen Producten (C. 1903 I, 324, 1082).

o- und p-**Nitroazoxybenzol,** F. 49° und 149°; die o-Verbindung gibt bei der Reduction *Phenylaznitroso-* und *Phenylazimidobenzol* (B. **32**, 3262). sym. $p_2$-**Dinitroazoxybenzol,** F. 192°, entsteht durch Oxydation von $p_2$-Dinitroazobenzol (S. 130). sym. m-**Dinitroazoxybenzol**, F. 141°, aus m-Dinitrobenzol (B. **25**, 608). sym. m-**Diamidoazoxybenzol,** *Azoxyanilin*, F. 147° (B. **29**,

R. 137). p-Tetramethyldiamido-azoxybenzol, F. 243°, aus Nitrosodimethylanilin. Trinitroazoxybenzole aus Azoxybenzol (B. 23, R. 104), o-, m- und p-Azoxytoluol, F. 59°, 38° und 70°.

## 14. Azoverbindungen.

Die Azoverbindungen enthalten gleich den Diazoverbindungen eine aus zwei Stickstoffatomen bestehende Gruppe; während aber in letzteren die Gruppe $N_2$ nur mit einem Benzolkern und einem anorganischen Rest verbunden ist, verkettet sie in den Azokörpern zwei Benzolreste miteinander oder einen Benzolkern und ein aliphatisches Radical:

$C_6H_5-N=N-C_6H_5$ Azobenzol    $C_6H_5-N=N-CH_3$ Benzolazomethan.

In Folge dessen sind die Azokörper weit beständiger als die Diazokörper und reagiren nicht unter Ausscheidung von Stickstoff.

Mittelglieder zwischen den Diazo- und Azokörpern bilden die Diazobenzolcyanide, die Benzolazocarbonsäureabkömmlinge (S. 116) und andere ähnliche Substanzen.

Eintheilung und Nomenclatur. Man unterscheidet bei rein aromatischen Azokörpern symmetrische, bei denen die beiden Reste gleich sind, und unsymmetrische, bei denen die beiden Reste verschieden sind. Die Azokörper, in denen die Azogruppe ein aromatisches mit einem aliphatischen Radical verkettet, nennt man gemischte Azokörper.

Die Namen der unsymmetrischen Azokörper bildet man aus den Namen der beiden Körper, in denen die Azogruppe je ein Wasserstoffatom vertritt, getrennt durch das Wort -azo- also $C_6H_5-N=N-C_6H_4N(CH_3)_2$ Benzol-azo-dimethylanilin, $C_6H_5-N=N-CH_3$ Benzol-azo-methan. Enthalten die Benzolreste Substituenten, so bezeichnet man die Stellungen an dem einen Rest mit den Zahlen 1 bis 6, an dem anderen mit den Zahlen 1' bis 6', wobei die Azogruppe in 1,1'-Stellung vorausgesetzt wird.

Man kennt auch Disazo- und Trisazo-Verbindungen, welche zweimal oder dreimal die Azogruppe enthalten (B. 15, 2812).

Bildungsweisen. 1. Durch gemässigte Reduction der Nitrokörper in alkalischer Lösung, denn in saurer Lösung entstehen fast stets die letzten Reductionsprodukte der Nitrokörper: die Amidoverbindungen. Dabei werden zunächst Azoxyverbindungen gebildet, die bei weiterer Reduction in Azoverbindungen übergehen. Als Reductionsmittel dienen a) Zinkstaub mit alkoholischer Kalilauge, mit Natronlauge (B. 21, 3139), oder mit Ammoniak, b) Natriumamalgam und Alkohol, c) Zinnchlorür

in Natronlauge gelöst (B. 18, 2912). Neben diesen Methoden kommt d) die elektrolytische Reduction der Nitroderivate zu Azokörpern in Betracht (C. 1898 II, 775; 1900 I, 1175; 1901 II, 153).

Durch weiter gehende Reduction erhält man neben Azoverbindungen Hydrazokörper, die man schliesslich in Amidokörper spalten kann. Das Azobenzol bildet das Mittelglied in der Reihe der Reductionsproducte des Nitrobenzols, wenn man dabei das β-Phenylhydroxylamin ausser Betracht lässt:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} \longrightarrow \underset{\text{Azoxybenzol}}{\begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5N \end{matrix}\!\!>\!O} \longrightarrow \underset{\text{Azobenzol}}{\begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5\ddot{N} \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Hydrazobenzol}}{\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5NH_2}$$

2. Reduction der Azoxyverbindungen durch Erhitzen mit Eisenfeile.

3. Durch Oxydation a) der Hydrazokörper (S. 134) und b) der primären Amidokörper in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat (A. **142**, 364) oder Ferridcyankalium.

4. Durch Einwirkung von Nitrosobenzolen (S. 70) auf Aniline.

5. Aus Diazoniumsalzen mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung (vgl. S. 120).

6. Durch Umlagerung gewisser Diazoamidoverbindungen in Amidoazoverbindungen (S. 131).

7. Durch Einwirkung von Diazosalzen a) auf tertiäre Aniline, b) auf m-Diamine (vgl. auch S. 132).

Die beiden letzteren Methoden führen zu Amidoverbindungen der Azokohlenwasserstoffe, von denen einige für die Theerfarbentechnik von Bedeutung geworden sind.

Gemischte Azoverbindungen werden häufig durch Combination von Diazosalzen mit geeigneten Fettkörpern, d. h. solchen, welche leicht ersetzbare Wasserstoffatome an Kohlenstoff gebunden enthalten, oder mit heterocyclischen Verbindungen wie Pyrrolen, Pyrazolen u. a. m. gewonnen.

Eigenschaften. Die Azoverbindungen sind lebhafter gefärbt als die blassgelben oder farblosen Azoxyverbindungen. Sie verbinden sich nicht mit Säuren, wenn sie nicht ausserdem eine basische Amidogruppe enthalten. Die Azokörper können unmittelbar chlorirt, nitrirt und sulfurirt werden. Durch Reductionsmittel werden die Azokörper entweder in Hydrazoverbindungen umgewandelt (S. 134) oder an Stelle der doppelten Bindung gespalten unter Bildung von Amidoverbindungen. Letztere Reaction dient zur Bestimmung der Constitution der Amidoazoverbindungen.

**Indifferente symmetrische Azoverbindungen.**

**Azobenzol,** *Azobenzid* $C_6H_5N{=}NC_6H_5$, F. 68°, Kp. 293°, wurde 1834 von Mitscherlich entdeckt. Es bildet orangerothe rhombische Krystalle, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich sind. Es entsteht aus Nitrobenzol, aus Anilin, aus Hydrazobenzol auf den oben angegebenen Wegen. Man stellt es aus Azoxybenzol durch Destillation unter Zusatz von Eisenfeile dar (A. **207**, 329). Auch aus Anilinkalium durch Luftsauerstoff, aus Bromylanilin und Natrium ist Azobenzol erhalten worden (B. **10**, 1802). Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird es in Benzidin umgewandelt unter Umlagerung des zunächst entstehenden Hydrazobenzols.

Durch Einwirkung von HCl in methylalkoholischer Lösung wird das Azobenzol, indem gleichzeitig Reduction und Chlorirung stattfindet, tiefgreifend verändert (Ch. Zt. **21** II, 829); mit Benzolsulfinsäure vereinigt es sich zu Phenylsulfonhydrazobenzol (S. 116); beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff entsteht *Mercaptothiazol* (s. Thiazole) (B. **24**, 1403).

Beim Nitriren von Azobenzol entstehen leicht durch gleichzeitige Oxydation Nitroazoxybenzole; über o- und p-**Nitroazobenzol** s. B. **32**, 3267. **m-Nitroazobenzol,** F. 83°, wird auch aus Nitrosobenzol mit m-Nitranilin erhalten (B. **32**, 3258).

2,4-**Dinitrobenzolazobenzol,** F. 117°, wird aus dem entsprechenden Hydrazobenzol (S. 134) durch Oxydation erhalten. $m_2$- und $p_2$-**Dinitroazobenzol,** F. 153° und 221°; vgl. hierzu B. **32**, 3256, ebenda s. über **Trinitroazobenzole**

**Azotoluole.** o-, m- und p-**Azotoluol,** F. 157°, 55° und 143° (B. **17**. 463; **18**, 2551). Auch **Azoxylole** und **Azotrimethylbenzole** sind bekannt.

**Gemischte Azoverbindungen.** **Benzol-azo-methan,** *Azophenylmethyl* $C_6H_5N{=}NCH_3$, Kp. gegen 150°, **Benzol-azo-aethan** $C_6H_5N{:}NCH_2CH_3$, Kp. gegen 180°, sind eigenthümlich riechende Flüssigkeiten, die aus den entsprechenden Hydrazinen durch Oxydation mit Quecksilberoxyd erhalten wurden; durch Schwefelsäure oder Natriumalkoholat wird Benzolazoaethan in das isomere Acetaldehydphenylhydrazon $C_6H_5NH.N{:}CHCH_3$ umgewandelt (B. **29**, 794; **30**. 56). Mit Amylnitrit und Natriumalkoholat liefert sowohl Benzolazoaethan als Acetaldehydphenylhydrazon: *Benzolazoacetaldoxim* $C_6H_5N{:}NC(NOH)CH_3$. Die desmotropen Beziehungen zwischen Azo- und Hydrazon-form sind bei Verbindungen des Typus ArN:NC(NOH)R bez. ArNH.N:C(NO)R und ArN:NC(NOOH)R bez. ArNHN:$C(NO_2)$R noch engere als bei den einfachen gemischten Azokörpern. Diese als *Benzolazoaldoxime* bez. *Nitrosophenylhydrazone* und als *Benzolazonitronsäuren* bez. *Nitrophenylhydrazone* zu bezeichnenden Körperklassen werden erst später im Anschluss an die Phenylhydrazinderivate (S. 150) und in Gemeinschaft mit den ihnen verwandten *Amidrazonen* und *Formazyl*-verbindungen abgehandelt.

Auch durch Vereinigung von Diazosalzen und Substanzen mit reactiver $CH_2$-Gruppe entstehen gemischte Azoverbindungen, wie Benzolazoacetessigester $C_6H_5.N{:}NCH(COCH_3)COOR$, welchen desmotrope Hydrazonformen z. B. $C_6H_5.NHN{:}C(COCH_3)COOR$ zur Seite stehen (vgl. S. 142). Ueber die Struktur des aus Aminocrotonsäureester und Benzodiazoniumlösung entstehende Benzolazoaminocrotonsäureesters s. B. **35**, 1862.

Als gemischte Azoverbindungen kann man auch die *Benzoldiazocarbonsäuren* und deren Abkömmlinge, die *Diazocyanide* (S. 120), *Diphenylsulfo-carbazon* und *-carbodiazon* (S. 149), das *Benzoyldiazobenzol* (s. d.) auffassen, sowie zahlreiche durch Combination von Diazosalzen mit geeigneten heterocyclischen Verbindungen, wie Pyrrol, Pyrazol u. a. m., dargestellte Azokörper.

**Amidoazoverbindungen.** Die indifferenten Azoverbindungen sind sämmtlich orangegelb bis orangeroth gefärbt, sind aber noch keine Farbstoffe. Führt man in dieselben in ortho- oder para-Stellung zur Azogruppe, Amino- oder OH-Gruppen ein, so werden die so entstehenden Körper: o- und p-Amidoazoverbindungen, o- und p-Oxyazoverbindungen, Farbstoffe, die man zur Färbung von Wolle und Seide verwenden kann (vgl. B. **35**, 4225). Die Zahl der Azofarbstoffe ist eine ungemein grosse. Im Nachfolgenden werden einige der einfachsten erwähnt, an anderen Stellen dieses Werkes, vor allem bei der Naphtalingruppe, werden uns die technisch wichtigsten Vertreter dieser Körperklasse begegnen. Wichtiger als die Amidoazoverbindungen selbst sind ihre Sulfosäuren.

Bildungsweisen. 1. Aus Diazoamidoverbindungen: aus Diazoamidobenzol wird p-Amidoazobenzol erhalten. Diese Umlagerung findet beim Diazoamidobenzol schon beim Stehen mit Alkohol statt, sie wird befördert durch die Anwesenheit einer geringen Menge Anilinchlorhydrat. Leicht tritt diese Reaction nur dann ein, wenn in dem sich umlagernden Diazoamidokörper die p-Stellung zur Amidogruppe frei ist. Allein auch bei Verbindungen, wie Diazoamido-p-toluol $CH_3[4]C_6H_4[1]N{=}N{-}[1']NHC_6H_4[4']CH_3$, bei dem die p-Stellung zu der Imidogruppe durch $CH_3$ besetzt ist, lässt sich die Umwandlung herbeiführen, wenn man das Diazoamido-p-toluol in geschmolzenem p-Toluidin gelöst mit p-Toluidinchlorhydrat auf 65° erhitzt. Die Amidogruppe des entstandenen Amidoazotoluols befindet sich in o-Stellung zu der Azogruppe, es ist o-Amidoazotoluol oder *[4]-Methylbenzol-azo-[4']-methyl-[2']-amidobenzol* $CH_3[4]C_6H_4[1]N{=}N[1']C_6H_3[4']CH_3[2']NH_2$ (B. **17**, 77).

2. Durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen a) auf tertiäre aromatische Amine, oder b) auf m-Diamine in neutraler oder schwach saurer Lösung (B. **10**, 389, 654):

$$C_6H_5.N_2NO_3 + C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_5.N{=}N.[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2 + NO_3H$$

$$C_6H_5.N_2NO_3 + C_6H_4\begin{cases}[1]NH_2\\ [3]NH_2\end{cases} = C_6H_5.N{=}N.[1]C_6H_3\begin{cases}[2]NH_2\\ [4]NH_2\end{cases} + NO_3H.$$

Bei primären und secundären Monaminen entstehen meist, besonders leicht in neutraler oder essigsaurer Lösung (B. **24**, 2077), zunächst Diazoamidoverbindungen, die alsdann unter den schon

oben erwähnten Bedingungen sich in Amidoazoverbindungen umzulagern vermögen.

Indessen entstehen bei der Bildung von Diazoamidoverbindungen aus Diazoniumsalzen und kernsubstituirten Anilinen die isomeren Amidoazoverbindungen meist als Nebenprodukte und werden bei den meta-substituirten z. B. dem m-Toluidin die Hauptproducte (J. pr. Ch. [2] **65**, 401).

Aehnlich wie die tertiären Amine wirken die Phenole auf Diazosalze ein unter Bildung von Oxyazoverbindungen, die später im Anschluss an die Amidophenole abgehandelt werden.

Eigenschaften und Verhalten. Die so gewonnenen Amidoazoverbindungen sind krystallinische, in Alkohol meist leicht lösliche Verbindungen. Sie sind gelb, roth oder braun gefärbt, ihre mit Säuren gebildeten Salze sind die technischen Amidoazofarbstoffe. 1. Ihre Spaltung bei der Reduction und die Bedeutung dieser Reaction ist bereits oben (S. 129) besprochen worden (B. **21**, 3471). Zuweilen findet eine solche Spaltung auch beim Erhitzen mit Salzsäure statt (B. **17**, 395). Bei Verwendung von Titantrichlorid kann die Reductionsspaltung zur titrimetrischen Bestimmung der Farbstoffe dienen (B. **36**, 1552). 2. Die Amidoazoverbindungen lassen sich in Diazo-azoverbindungen mit salpetriger Säure umwandeln. Durch Reduction der Diazosalze von o-Amidoazoverbindungen erhält man *Isodihydrophen-tetrazine* (s. d.) 3. Erhitzt man a) die p-Amidoazoverbindungen mit Anilinchlorhydrat, so entstehen *Induline* (s. d.), b) die o-Amidoazoverbindungen mit Anilinchlorhydrat, so entstehen *Eurhodine* (s. d.). 4. Oxydirt man die o-Amidoazoverbindungen, so gehen sie in *Pseudoazimido*verbindungen über. 5. Mit Aldehyden bilden die o-Amidoazoverbindungen Condensationsproducte, die sich von dem *Dihydrophentriazin* (s. d.) ableiten.

Die o-Amidoazoverbindungen sind vielleicht als Chinonimidhydrazone aufzufassen: $C_6H_5NHN{=}C_6H_4{=}NH$ (B. **28**, 497); vgl. o-Azophenole.

**p-Amido-azobenzol** $C_6H_5{-}N{=}N[1]C_6H_4[4]NH_2$, gelbe Blättchen oder Nadeln, F. 127°, Kp.$_{12}$ 225°, siedet auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt. Es kann aus p-Nitroazobenzol (S. 130) erhalten werden und wird technisch durch Umlagerung von Diazoamidobenzol (S. 123) bereitet (B. **19**, 1953; **21**, 1633), das man zu diesem Zweck nicht herauszuarbeiten braucht. Durch $MnO_2$ und Schwefelsäure wird es zu Chinon oxydirt, durch Reduction in Anilin und p-Phenylendiamin (S. 105) gespalten. Sein Chlorhydrat bildet stahlblaue Nadeln und wurde, ebenso wie das Oxalat, als gelber Farbstoff verwendet. Es wird in der Theerfarbentechnik in grossem Maassstab bereitet als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Disazofarbstoffen und Indulinen. Während die Salze

des Amidoazobenzols als Farbstoffe nicht von Bedeutung sind, haben die Sulfosäuren, das Säuregelb oder Echtgelb (S. 163), werthvollere Eigenschaften.

p-Acetamidoazobenzol, F. 143⁰. Benzolazophenylglycin $C_6H_5N:NC_6H_4NHCH_2COOH$, F. 140⁰, aus Phenylglycin und Benzoldiazoniumchlorid (B. **35**, 580). Weitere Acidylderivate des p-Amidoazobenzols s. B. **35**, 1431; C. 1902 II, 360.

**m-Amidoazobenzol** $C_6H_5N_2[1]C_6H_4[3]NH_2$, F. 57⁰; seine Acet-verbindung, F. 131⁰, ist aus Nitrosobenzol und Acet-m-phenylendiamin gewonnen worden (B. **28**, R. 982). **Benzolazo-p-dimethylanilin** $C_6H_5N:N[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2$, F. 116⁰. **p-Azobenzoltrimethylammoniumjodid** $C_6H_5N:NC_6H_4N(CH_3)_3J$, F. 185⁰, aus Benzolazodimethylanilin mit Jodmethyl, färbt im Ggs. zu den entsprechenden prim. und tert. Aminsalzen die Woll- und Seidenfaser nicht an (B. **36**, Heft 12). **Benzol-azo-diphenylamin,** p-*Anilido-azobenzol*, F. 82⁰. **o-Amidoazotoluol** $CH_3[2]C_6H_4[1]N:N[1']C_6H_3[3',4'](CH_3)NH_2$, F. 100⁰, aus o-Toluidin. **m-Amidoazotoluol** $CH_3[3]C_6H_4[1]N:N[1']C_6H_3[2',4'](CH_3)NH_2$, F. 80⁰. **m-Nitrobenzolazo-p-amidobenzol**, F. 213⁰ (B. **29**, R. 661).

**2,4-Diamido-azobenzol** $C_6H_5N_2C_6H_3(NH_2)_2$, T. 117⁰, gelbe Nädelchen, entsteht aus Diazobenzolnitrat und m-Phenylendiamin. Sein HCl-Salz kommt im Handel unter dem Namen *Chrysoïdin* vor und färbt orangeroth. Durch Reduction wird es in Anilin und unsym. Triamidobenzol $C_6H_3(NH_2)_3$ (S. 108) gespalten.

Das sym. **$p_2$-Diamidoazobenzol** $H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$ ist aus Nitroacetanilid $NO_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$ durch Reduction mit Zinkstaub und Alkali und aus der Diazoverbindung des Monoacetylphenylendiamins mit Anilin erhalten worden (B. **18**, 1145); ferner durch Reduction von $p_2$-Dinitroazobenzol (S. 130) (B. **18**, R. 628). Krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 241⁰.

Die Tetraalkylderivate des $p_2$-Diamidoazobenzols bilden die sog. Azyline, welche zuerst durch Einwirkung von Stickoxyd auf Dialkylaniline erhalten worden sind (B. **16**, 2768):

$$2C_6H_5.NR_2 \text{ bilden } R_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NR_2.$$

Dieselben entstehen ferner durch Einwirkung der Diazoverbindung von Dimethyl-p-phenylendiamin (S. 105) auf tertiäre Aniline (B. **18**, 1143). Die Azyline sind rothe, basische Farbstoffe, die sich in Salzsäure mit purpurrother, in Essigsäure mit smaragdgrüner Farbe lösen. Durch Reduction mit Zinnchlorür, oder mit Zinn und Salzsäure werden sie in 2 Mol. Dialkyl-p-phenylendiamin gespalten. Durch Erhitzen mit Alkyljodiden (4 Mol.) auf 100⁰ werden sie ebenfalls gespalten, unter Bildung tetraalkylirter Paraphenylendiamine.

**$m,m_1$-Diamidoazobenzol**, F. 155⁰ und **Tetramethyl-$m,m_1$-diamidoazobenzol**, F. 118⁰, entstehen aus m-Nitranilin und m-Nitrodimethylanilin durch Reduction mit Zinkstaub und Alkali Diese Verbindungen sind im Gegensatz zu den o- und p-Amidoazokörpern nur sehr schwache Farbstoffe (vgl. Theorie des Färbens: B. **35**, 4225).

**3,2',4'-Triamidoazobenzol** $C_{12}H_{13}N_5{=}H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_3{<}^{NH_2}_{NH_2}$, F. 144⁰, wird am besten aus m-Amidophenylenoxaminsäure, $NH_2[1]C_6H_4[3]NH.COCOOH$, durch Diazotiren, Combiniren mit m-Phenylendiamin und Verseifen gewonnen. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Phenylendiamin (S. 105) selber entsteht ein Basengemenge, welches neben Triamidoazobenzol hauptsächlich

Phenylenbisazo-m-phenylendiamin $C_6H_4[N_2C_6H_3(NH_2)_2]_2$, F. 116—118°, enthält. Die salzsauren Salze dieses Basengemenges bilden das käufliche *Phenylenbraun* oder *Bismarckbraun*, *Vesuvin*, *Manchesterbraun*, das zum Färben von Baumwolle und Leder dient (vgl. B. **30**, 2203; **31**, 188).

## 15. Hydrazinverbindungen.

Die einfachsten aromatischen Hydrazinverbindungen sind:
das Phenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH_2$,
das asym. Diphenylhydrazin $(C_6H_5)_2N.NH_2$ und
das sym. Diphenylhydrazin $C_6H_5NH.NHC_6H_5$ oder Hydrazobenzol,

Phenylhydrazin und unsym. Diphenylhydrazin, die beide eine $NH_2$ Gruppe enthalten, zeigen in vieler Hinsicht ähnliche Reactionen, während sich das sym. Diphenylhydrazin eigenartig verhält. Im Nachfolgenden werden das sym. Diphenylhydrazin und seine Homologen, die sog. *Hydrazoverbindungen*, die am längsten bekannten Hydrazinabkömmlinge an die Spitze der aromatischen Hydrazinverbindungen gestellt. Die Hydrazoverbindungen reihen sich an die vorher abgehandelten Azoverbindungen, mit denen sie in nahen genetischen Beziehungen stehen. Dann erst folgt die Monophenyl- und die asym. Diphenylhydrazingruppe.

**Hydrazoverbindungen.**

Das sym. Diphenylhydrazin wurde 1863 von A. W. Hofmann entdeckt bei der gelinden Reduction des Azobenzols und, da es sich von letzterem durch einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, Hydrazobenzol genannt, ein Name, der dem sym. Diphenylhydrazin geblieben ist.

Bildungsweisen. Das Azobenzol und seine Verwandten liefern Hydrazokörper, wenn man sie mit alkoholischem Schwefelammonium, mit Zinkstaub und alkoholischem Kali oder mit Natriumamalgam reducirt. Man hat dabei nicht nöthig, die Azokörper zu isoliren, sondern kann die geeigneten Nitro- und Azoxyverbindungen mit Zinkstaub und Natronlauge behandeln. Auch lassen sich Nitrokörper durch elektrolytische Reduction in alkalischer Lösung in Hydrazoverbindungen überführen (Ch. Ztg. **17**, 129, 209; C. 1898 II, 775).

**Hydrazobenzol,** *sym. Diphenylhydrazin* $C_6H_5NH.NHC_6H_5$, F. 131°, zersetzt sich bei höherer Temperatur, auch beim Erhitzen mit Alkohol auf 120—130° (B. **36**, 340) in Azobenzol und Anilin. Es bildet farblose Blättchen oder Tafeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Es riecht campherartig, oxydirt sich freiwillig an feuchter Luft, oder in alkoholischer Lösung, besonders bei Gegenwart von Alkali unter

Bildung von $H_2O_2$ (B. **33**, 476; A. **316**, 331) zu Azobenzol. Das Hydrazobenzol ist ein indifferenter Körper, der mit Mineralsäuren keine Salze bildet, sondern durch sie merkwürdige intramolekulare Atomverschiebungen erleidet: s. u. Benzidin und Semidinumlagerung. Kräftige Reductionsmittel spalten das Hydrazobenzol in 2 Mol. Anilin. Mit Nitrosobenzol setzt es sich zu Azobenzol und β-Phenylhydroxylamin um (B. **33**, 3508).

Mit Phenylisocyanat (B. **23**, 490) und Phenylsenföl (B. **25**, 3115) gibt das Hydrazobenzol Harnstoffabkömmlinge; mit Aldehyden reagirt es in verschiedenen Arten: Formaldehyd liefert $CH_2(C_6H_5N.NHC_6H_5)_2$ und $CH_2 < \begin{matrix} N(C_6H_5).N(C_6H_5) \\ N(C_6H_5).N(C_6H_5) \end{matrix} > CH_2$, Acetaldehyd: $CH_3CH < \begin{matrix} NC_6H_5 \\ \dot{N}C_6H_5 \end{matrix}$, Benzaldehyd oxydirt Hydrazobenzol zu Azobenzol (J. pr. Ch. [2] **65**, 97).

**Monacetylhydrazobenzol**, F. 159°, zersetzt sich bei höherer Temperatur in Azobenzol und Acetanilid. **Diacetylhydrazobenzol**, F. 105° (B. **17**, 379; A. **207**, 327); weitere Acidylderivate s. B. **31**, 3241; **36**, 137; C. 1903 II, 359.

o-, m-, p-**Methylhydrazobenzol** oder sym. o-, m-, p-**Tolylphenylhydrazin** schmelzen bei 101°, 60° und 86°.

Sym. **Hydrazotoluole** $CH_3C_6H_4NH.NHC_6H_4CH_3$: o-Verb., F. 165°; m-Verb. flüssig (A. **207**, 116); p-Verb., F. 128° (B. **9**, 829). **Hydrazoxylole** (B. **21**, 3141).

Sym. dihalogensubstituirte Hydrazobenzole wurden aus den entsprechenden Azoverbindungen erhalten. **p-Diamidohydrazobenzol**, *Diphenin* $NH_2[4]C_6H_4[1]NH.NH[1']C_6H_4[4']NH_2$, F. 145°, aus p-Dinitroazobenzol mit Schwefelammonium (B. **18**, 1136).

Unsym. Nitrohydrazobenzole sind ausser durch Reduction von Nitroazo- und Nitroazoxyverbindungen auch aus Chlordinitro- und Chlortrinitrobenzol mit Phenylhydrazin erhalten worden (A. **190**, 132; **253**, 2; J. pr. Ch. [2] **37**, 345; **44**, 67; B. **32**, 3280; C. 1902 II, 41).

**Tetraphenylhydrazin** $(C_6H_5)_2N{-}N(C_6H_5)_2$, F. 147°, wird aus Diphenylaminnatrium $(C_6H_5)_2NNa$ mit Jod erhalten (B. **29**, R. 87).

**Benzidin- und Semidinumlagerung der Hydrazoverbindungen.** Hydrazobenzol erleidet eine sehr merkwürdige Umlagerung in eine isomere Verbindung beim Behandeln mit Säuren. Nimmt man die Reduction des Azobenzols in saurer Lösung vor, so arbeitet man über das Hydrozobenzol hinweg, das selbst keine Salze bildet, aber schon in der Kälte mit Säuren in Berührung in ein Diamin, eine zweisäurige Base: das *Benzidin* (s. d.) oder p-*Diamidodiphenyl* umgewandelt wird. Das Benzidin, ein Ausgangsmaterial für die Bereitung substantiver Baumwollazofarbstoffe, wird auf diesem Weg technisch dargestellt. Neben dem Benzidin tritt in kleiner Menge das *Diphenylin* (s. d.) oder o,p-*Diamidodiphenyl* auf (B. **17**, 1181):

$$\begin{matrix} C_6H_4[4]NH_2 \\ \dot{C}_6H_4[4]NH_2 \\ \text{Benzidin} \end{matrix} \longleftarrow \begin{matrix} C_6H_5NH \\ \dot{C}_6H_5NH \\ \text{Hydrazobenzol} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4[4]NH_2 \\ \dot{C}_6H_4[2]NH_2 \\ \text{Diphenylin.} \end{matrix}$$

Man nennt die Hauptumlagerung, bei der die beiden Amidogruppen sich in Parastellung zur Bindungsstelle der beiden Benzolkerne begeben: die **Benzidinumlagerung der Hydrazoverbindungen.**

Die Umlagerung wird am besten durch Mineralsäuren bewirkt, aber auch durch Kochen mit Ameisen- oder Essigsäure erhält man aus Hydrazobenzol Benzidin in Form seiner Acidylverbindungen (B. **35**, 1433).

Sym. o- und m-Ditolylhydrazin oder o- und m-Hydrazotoluol und andere Hydrazoverbindungen, bei denen die p-Wasserstoffatome zu den Imidogruppen in beiden aromatischen Resten frei sind, liefern mit Mineralsäuren die entsprechenden p-*Diamidoditolyle* oder *Tolidine* u. s. w.

Behandelt man dagegen p-Hydrazotoluol mit wässerigen Mineralsäuren, so geht es theils in p-Azotoluol und in p-Toluidin, theils in o-*Amidoditolylamin* über (B. **27**, 2700). Hauptsächlich o-Amidoditolylamin entsteht bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf Hydrazotoluol:

$$CH_3 \frac{H\,H}{H\,H} NH.NH \frac{H\,H}{H\,H} CH_3 \longrightarrow CH_3 \frac{H\,H}{H\,H} NH \frac{H\;CH_3}{NH_2\;H} H$$

p-Hydrazotoluol o-Amido-[4,3']-ditolylamin.

Man nennt diese Umlagerung die **Semidinumlagerung**, weil sich dabei nur die eine NH-Gruppe in eine $NH_2$-Gruppe umwandelt, und nicht wie bei der **Benzidinumlagerung** beide NH-Gruppen. Bei einfach p-substituirten Hydrazobenzolen kann die Amidogruppe in o- und in p-Stellung zur Imidogruppe treten. Man hat daher eine o- und eine p-**Semidinumlagerung** zu unterscheiden.

Vielfach verlaufen diese verschiedenen Umlagerungen neben einander, so dass man neben den Diphenyl- die Semidinbasen erhält. Das Hydrazobenzol liefert in Benzol mit HCl-Gas behandelt ebenfalls in kleiner Menge o-*Amidodiphenylamin* (Ch. Ztg. **18**, 1095):

$$H \frac{H\,H}{H\,H} NH.NH \frac{H\,H}{H\,H} H \longrightarrow H \frac{H\,H}{H\,H} NH \frac{H\quad H}{NH_2\;H} H.$$

Das p-Acetamidohydrazobenzol geht mit $SnCl_2$ und Salzsäure in *Acet-p-diamidodiphenylamin* über.

$$C_2H_3O.NH \frac{H\,H}{H\,H} NH.NH \frac{H\,H}{H\,H} H \longrightarrow C_2H_3O.NH \frac{H\,H}{H\,H} NH \frac{H\,H}{H\,H} NH_2.$$

Zuweilen vollzieht sich bei Para-Stellung eines Substituenten im Hydrazobenzol die Benzidinumlagerung unter Abspaltung dieses Substituenten; aus p-Chlorhydrazobenzol und p-Hydrazobenzolcarbonsäure (s. d.) entsteht so Benzidin. Ueber den Einfluss der Substituenten auf die Art der Umlagerung s. A. **303**, 290.

Zusammenfassend sei an dieser Stelle auf solche Umlagerungen verwiesen, bei denen am Stickstoff substituirte Aniline unter Wanderung der Substituenten in kernsubstituirte Aniline verwandelt werden; im allgemeinen entstehen dabei aus Substanzen mit schwach ausgesprochenem oder neutralem Character solche von stärkerer Basicität. Es sind dies: **1.** die Umwandelung der Phenylnitrosamine in p-Nitrosoaniline (S. 108), **2.** der Phenylnitramine (Diazobenzolsäuren S. 109) in p-Nitraniline, **3.** der β-Phenylhydroxylamine (S. **71**) in p-Amidophenole, **4.** der Phenylhydrazine in p-Phenylendiamine (S. **140**), **5.** der Chlorylaniline in p-Chloraniline (S. 101), **6.** der Diazoamido- in p-Amidoazokörper (S. 124), **7.** der Hydrazobenzole in Benzidine und Amidodiphenylamine.

1. $C_6H_5N(CH_3)NO$ ↓ $NO.C_6H_4.NH(CH_3)$
2. $C_6H_5NH.NO_2$ ↓ $NO_2C_6H_4NH_2$
3. $C_6H_5NH(OH)$ ↓ $(OH).C_6H_4.NH_2$
4. $C_6H_5NH(NH_2)$ ↓ $NH_2.C_6H_4.NH_2$
5. $C_6H_5NHCl$ ↓ $Cl.C_6H_4.NH_2$
6. $C_6H_5NH(N_2C_6H_5)$ ↓ $(C_6H_5N_2).C_6H_4.NH_2$
7. $C_6H_5NHNHC_6H_5$ ↓ $C_6H_5NH.C_6H_4NH_2$ und $NH_2.C_6H_4.C_6H_4NH_2$

Hieran schliessen sich noch eine Reihe von Reactionen, in denen Kohlenstoffgruppen von Stickstoff an den Kern wandern, wie die Umlagerung der Phenylalkylamine in homologe Aniline (S. 83), des Diacetanilids in Acetaminoacetophenon (S. 89) u. a. m.; vgl. auch die Umlagerungen der Phenylsulfaminsäure (S. 86) in o- und p-Anilinsulfosäure, der Phenylschwefelsäure und Phenylkohlensäure in Phenolsulfosäure und Salicylsäure (S. 174, 175).

**Phenylhydrazingruppe.**

Das Phenylhydrazin und das asym. Diphenylhydrazin entstehen durch Reduction aus Diazobenzolsalzen und Diphenylnitrosamin, also aus den Einwirkungsproducten von salpetriger Säure auf primäre und secundäre Aniline:

$$C_6H_5NH_2HCl \longrightarrow C_6H_5N_2.Cl \longrightarrow C_6H_5NHNH_2.HCl$$
$$\downarrow$$
$$(C_6H_5)_2NH \longrightarrow (C_6H_5)_2N.NO \longrightarrow (C_6H_5)_2NNH_2.$$

Bildungsweisen. 1. Aus Diazosalzen durch Reduction: a) Wenn man saures schwefligsaures Alkali auf das gelbe diazobenzolsulfonsaure Kalium (S. 116) einwirken lässt, so wird es zu dem farblosen benzolhydrazinsulfonsauren Salz reducirt:

$$C_6H_5—N{=}N—SO_3K + SO_3HK + H_2O = C_6H_5NH.NHSO_3K + SO_4HK.$$

Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure entsteht daraus das Phenylhydrazinchlorhydrat nebst Monokaliumsulfat:

$$C_6H_5NH.NHSO_3K + H_2O + HCl = C_6H_5NH.NH_2.HCl + SO_4HK.$$

Anm. Nimmt man die Reduction einer sauren Diazobenzolsalzlösung mit freier schwefliger Säure vor, so entsteht das sog. Phenylbenzolsulfazid (S. 114) $C_6H_5NHNHSO_2C_6H_5$.

Aus p-Nitrodiazobenzolnitrat entsteht mit 2 Mol. Kaliumsulfit p-nitrophenylhydrazindisulfosaures Kalium $C_6H_4(NO_2)N(SO_3K)NH(SO_3K)$, das durch Spaltung mit Salzsäure quantitativ p-Nitrophenylhydrazin gibt.

Ebenso wird durch Einwirkung von Dikaliumsulfit auf benzoldiazosulfonsaures Kalium phenylhydrazindisulfonsaures Kalium $C_6H_5N(SO_3K)NH(SO_3K)$ erhalten, das leichter aus Nitrosoacetanilid und Dikaliumsulfit entsteht (S. 109), durch Erhitzen mit Salzsäure in Phenylhydrazin und Schwefelsäure, durch Alkali zu benzoldiazosulfonsaurem Kali zersetzt wird (B. **30**, 374).

b) Man reducirt das diazobenzolsulfosaure Kalium mit Essigsäure und Zinkstaub.

c) Man reducirt Diazoniumchloride mit Zinnchlorür und Salzsäure (B. **16**, 2976; **17**, 572):

$$C_6H_5N_2Cl + 2SnCl_2 + 4HCl = C_6H_5NH.NH_2.HCl + 2SnCl_4.$$

Diazo- und Isodiazobenzolalkalisalze (S. 115) geben durch Reduction mit Natriumamalgam Phenylhydrazin (B. 30, 339).

2. Diazoamidokörper werden durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung in Aniline und Hydrazine zerlegt:

$$C_6H_5N_2.NH.C_6H_5 + 2H_2 = C_6H_5.N_2H_3 + NH_2.C_6H_5$$

Diazoamidobenzol Phenylhydrazin Anilin.

3. Aus den Nitrosaminen (S. 108) entstehen durch Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure unsym. Alkylphenyl- oder Diphenylhydrazine (S. 139); auf ähnliche Weise sind aliphatische Hydrazine gewonnen worden (vgl. Bd. I):

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>N.NO + 2H_2 = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>N.NH_2 + H_2O$$

Diphenylnitrosoamin α-Diphenylhydrazin.

Geschichte. A. Strecker und Römer erhielten 1871 bei der Behandlung von Diazobenzolnitrat mit saurem Monokaliumsulfit das phenylhydrazinsulfonsaure Kalium $C_6H_5NH.NHSO_3K$ und bei der Behandlung des Diazids der Sulfanilsäure (S. 161) mit demselben Reagenz ein lösliches Kaliumsalz, das beim Kochen mit Salzsäure die krystallisirende Phenylhydrazin-p-sulfosäure $C_6H_4\begin{cases}[1]NH{-}NH_2\\ [4]SO_3H\end{cases}$, die erste primäre aromatische Hydrazinverbindung ergab. 1875 lehrte Emil Fischer das phenylhydrazinsulfonsaure Kalium durch Kochen mit Salzsäure in Phenylhydrazinchlorhydrat umwandeln und daraus mit Alkalilauge das freie Phenylhydrazin abscheiden, einen ungemein umsetzungsfähigen Körper (B. 8, 589).

Eigenschaften. Die aromatischen Hydrazine sind einsäurige Basen, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie sieden bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung, unter vermindertem Druck unzersetzt. An der Luft oxydiren sie sich leicht und nehmen dabei eine braune Farbe an, sie reduciren Fehling'sche Lösung.

**Phenylhydrazin** $C_6H_5NH{-}NH_2$, tafelförmige Krystalle, F. 23°, $Kp._{760}$ 241—242° unter geringer Zersetzung, $Kp._{12}$ 120°, besitzt überschmolzen bei 21° die D. 1,091. Man stellt es, wie bei den allgemeinen Bildungsweisen auseinandergesetzt wurde, aus Benzoldiazoniumchlorid durch Reduction dar. In geringer Menge entsteht es auch beim Erhitzen von Hydrazinhydrat mit Phenol auf 220° (B. 31, 2909). Seine Umsetzungen sind weiter unten beschrieben. Als der eine Generator des *Antipyrins* hat es eine wichtige technische Verwendung gefunden, auch dient es als Reagenz auf Aldehyde und Ketone. Letztere Beobachtung ist besonders für die Entwicklung der Chemie der Kohlenhydrate von hervorragender Bedeutung geworden.

**Phenylhydrazinchlorhydrat** $C_6H_5NH.NH_2.HCl$, glänzende, weisse, in concentrirter Salzsäure schwer lösliche Blättchen, liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200°: p-Phenylendiamin. Salze mit Carbonsäuren s. B. 27, 1521. **Phenylhydrazinnatrium** $C_6H_5NNa.NH_2$ entsteht durch Auflösen von Natrium in Phenylhydrazin und bildet eine gelbrothe, amorphe Masse, die

sich mit Halogenalkylen und Säurehalogeniden zu sog. α-Phenylhydrazinderivaten (S. 140, 1¹5; B. **19**, 2448; **22**, R. 664) umsetzt. **Kaliumphenylhydrazin** (B. **20**, 47).

Substituirte Phenylhydrazine (A. **248**, 94; B. **22**, 2801, 2809). **p-Chlorphenylhydrazin**, F. 83⁰. **p-Bromphenylhydrazin**, F. 106⁰. **p-Jodphenylhydrazin**, F. 103⁰. **o-Nitrophenylhydrazin**, F. 90⁰, ziegelrothe Nadeln (B. **27**, 2549). **o-Nitro-s-formylphenylhydrazid**, F. 177⁰ (B. **22**, 2804). Ueber Heteroringbildung aus diesen o-Nitroverbindungen s. S. 140. **p-Nitrophenylhydrazin**, F. 157⁰, ist häufig sehr geeignet zur Abscheidung und Characterisierung von Aldehyden und Ketonen (B. **32**, 1806).

Homologe Phenylhydrazine. **o-Tolylhydrazin**, F. 59⁰. **m-Tolylhydrazin**, flüssig. **p-Tolylhydrazin**, F. 61⁰. **Pseudocumylhydrazin**, (A. **212**, 338; B. **18**, 91, 3175: **22**, 834).

Unsym. **Diphenylhydrazin** $(C_6H_5)_2N.NH_2$, F. 34⁰, $Kp._{50}$ 220⁰, aus Diphenylnitrosamin (S. 109) durch Reduction erhalten, bildet mit Glucosen schwer lösliche Diphenylhydrazone. Durch Oxydation mit Eisenchlorid geht es in Tetraphenyltetrazon (S. 154) über.

Verhalten der Phenylhydrazine. 1. Die gegen Reductionsmittel ziemlich beständigen Phenylhydrazine werden durch gemässigte Oxydation wie Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die Sulfate oder sulfonsauren Salze in Diazosalze zurückverwandelt. Durch Kochen mit Kupfersulfat oder mit Eisenchlorid werden dagegen die Phenylhydrazine unter Stickstoffentwicklung in die entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe übergeführt, eine Reaction, die auch zum Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff und, wenn man das freie Phenylhydrazin durch sein Chlor-, Bromoder Jodhydrat ersetzt, durch die Halogene dienen kann (B. **18**, **90**, 786; **25**, 1074). Ferner eignet sich die Reaction auch zur quantitativen Bestimmung der Hydrazine aus der entwickelten Stickstoffmenge. Sie reduciren auch Fehling'sche Lösung (B. **26**, R. 234). Ueber weitere Reductionsreactionen mit Phenylhydrazin s. B. **28**, R. 996; **29**, R, 977.

2. Mit Natrium entstehen unter Wasserstoffentwicklung α-Natriumphenylhydrazine (s. o.).

3. Mit salpetriger Säure entstehen Nitrosohydrazine (S. 153).

4. Halogenalkyle substituiren Imido- und Amidowasserstoff der Phenylhydrazine und bilden schliesslich Phenylhydrazoniumverbindungen.

5. Mit Aldehyden und Ketonen verbinden sich die Phenylhydrazine meist unter unmittelbar darauf erfolgender Abspaltung von Wasser, wobei Phenylhydrazone (S. 141) entstehen, eine Reaction, die kennzeichnend für die Aldehyde und Ketone ist, ähnlich wie die Oximbildung.

6. Ebenso lassen sich leicht Säureradicale in die Phenylhydrazine einführen.

7. Beim Erhitzen der Phenylhydrazine mit rauchender Salzsäure auf 200° werden sie in Paraphenylendiamine umgelagert (vgl. S. 136 u. B. **28**, 1538).

**Phenylalkylhydrazine.** Die unsym. Verbindungen mit einem Alkylrest werden als α-, die sym. als β-Verbindungen bezeichnet.

Bildungsweisen. 1. Beide Isomeren entstehen bei der Einwirkung von Alkylbromiden auf Phenylhydrazin (A. **199**, 325; B. **17**, 2844). Die β-Verbindungen entstehen 2. auch durch Reduction der entsprechenden gemischten Azoverbindungen (S. 130). Die α-Verbindungen bilden sich 3. durch Einwirkung von Alkylbromiden auf Natriumphenylhydrazin (B. **19**, 2450: **22**, R. 664); 4. durch Reduction der entsprechenden Nitrosamine (S. 108) mit Zinkstaub; 5. durch Behandlung von β-Acetphenylhydrazin $C_6H_5NH\,NHCOCH_3$ mit Halogenverbindungen und Verseifen mit kochenden verdünnten Säuren (B. **26**, 946).

α-**Methylphenylhydrazin** $C_6H_5N(CH_3).NH_2$, Kp.$_{35}$ 131°, gibt durch Umlagerung Methyl-p-phenylendiamin. α-**Aethylphenylhydrazin** $C_6H_5N(C_2H_5).NH_2$, Kp. 237°. Beide Verbindungen geben bei der Oxydation *Tetrazone* (S. 154). α-Aethylphenylhydrazin vereinigt sich mit Aethylbromid zu **Diaethylphenylhydrazoniumbromid** $C_6H_5N(C_2H_5)_2Br.NH_2$, das durch Reduction Diaethylanilin liefert. α-**Propyl**-, α-**Isopropyl**-, α-**Isobutyl**-, α-**Isoamylphenylhydrazin** kochen bei 247°, 236°, 245°, 262° (B. **30**, 2809). **Aethylenphenylhydrazin** $C_6H_5N(NH_2)C_2H_4.N(NH_2)C_6H_5$, F. 90° (B. **21**, 3203; A. **310**, 156). **as-o-Amidophenylmethylhydrazin** $NH_2[2]C_6H_4[1]N(CH_3)NH_2$, leicht verharzendes Oel, entsteht aus o-Nitronitrosomethylanilin durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium.

Heteroringbildungen o-substituirter Phenylhydrazine. Beim Kochen mit Alkalilauge geht o-Nitrophenylhydrazin in *Azimidol* (s. d.) über. Die Formylverbindung des o-Nitrophenylhydrazins gibt bei der Reduction mit Natriumamalgam und Essigsäure *α-Phentriazin*. Das as-o-Amidophenylmethylhydrazin geht mit salpetriger Säure behandelt in *Phen-methyldihydrotetrazin* über:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]NH.NH_2\\ [2]NO_2\end{matrix}\right. \xrightarrow{\text{KOH}} C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N{=}N\\ [2]N(OH)\end{matrix}\right. \quad \text{Azimidol.}$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]NH.NHCHO\\ [2]NO_2\end{matrix}\right. \xrightarrow{\text{H}} C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N{=}N\\ [2]N{=}CH\end{matrix}\right. \quad \alpha\text{-Phentriazin.}$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N(CH_3).NH_2\\ [2]NH_2\end{matrix}\right. \xrightarrow{\text{NOOH}} C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N(CH_3).N\\ [2]NH{-}{-}N\end{matrix}\right. \quad \text{Phenmethyl-dihydrotetrazin.}$$

β-**Methyl**- und β-**Aethylphenylhydrazin** sind farblose Oele, die sich an der Luft zu *Benzolazomethan* und *-aethan* (S. 130) oxydiren, aus denen sie durch Reduction wieder entstehen. β-Methylphenylhydrazin wird auch aus *Antipyrin* (s. d.) durch Kochen mit alkoholischem Kali erhalten (B. **25**, 771). β-**Allylphenylhydrazin**, Kp.$_{110}$ 177° (B. **22**, 2233).

Di- und trialkylirte Phenylhydrazine werden aus der Natriumverbindung von *α-Methylphenylformylhydrazin* $C_6H_5N(CH_3).NNa.CHO$ mit Jodalkylen und darauf folgende Abspaltung der Formylgruppe mit rauchender Salzsäure bereitet. Aus den dialkylirten Phenylhydrazinen entstehen durch Einwirkung von Jodalkylen quaternäre *Azonium*verbindungen, z. B. $C_6H_5N(CH_3)_2J.NH.CH_3$ neben Trialkylphenylhydrazinen. αβ-**Dimethylphenylhydrazin** $C_6H_5N(CH_3).NH.CH_3$, Kp.$_7$ 93°, αβ-**Diaethylphenylhydrazin** $C_6H_5N(C_2H_5)NH\,C_2H_5$, Kp.$_{11}$ 111—115°, entsteht bei der Einwirkung von Zinkaethyl auf

Benzoldiazoniumchlorid (B. 35, 4179). Phenyltrimethylhydrazin, $Kp._8$ 93° (B. 27, 696).

**Phenylhydrazone.** Wie die Aldehyde und Ketone mit Hydroxylamin Oxime liefern, so gehen sie mit Phenylhydrazin in *Phenylhydrazone* über. Die von den Aldehyden sich ableitenden Verbindungen nennt man auch *Aldehydrazone* (A. 247, 194 Anm.), die Ketonderivate: *Ketohydrazone*, die Dihydrazone der $\alpha$-Dicarbonylverbindungen: *Osazone* (B. 21, 984):

$$R'.CHO + NH_2NHC_6H_5 = R'.CH{=}N.NHC_6H_5 + H_2O$$
$$(R')_2CO + NH_2NHC_6H_5 = (R')_2C{=}N.NHC_6H_5 + H_2O.$$

Die Osazonbildung ist für die Chemie der Zuckerarten (s. Bd. I) sehr wichtig geworden. Aus den Monoximen von $\alpha$-Aldehydketonen und $\alpha$-Diketonen erhält man mit Phenylhydrazin *Hydrazoxime* z. B. aus Methylglyoxaloxim: **Methylglyoxalphenylhydrazoxim** $CH_3C(:NNHC_6H_5)CH:NOH$, F. 134° (A. 262, 278).

Man hat sich den Verlauf der Phenylhydrazonbildung so vorzustellen, dass zunächst ein Additionsproduct entsteht, das in seiner Constitution dem Aldehydammoniak entspricht. In wenigen Fällen, z. B. bei Oxalessigester und bei Dioxobernsteinsäureester hat man die Additionsproducte fassen können die leicht unter Abspaltung von Wasser in Phenylhydrazone übergehen:

$$\begin{array}{l} CO_2C_2H_5.CO \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CO_2C_2H_5\,CH_2 \end{array} + NH_2NHC_6H_5 = \begin{array}{l} CO_2C_2H_5C{<}^{NH-NHC_6H_5}_{OH} \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CO_2C_2H_5CH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CO_2C_2H_5.CO \\ CO_2C_2H_5.\dot{C}O \end{array} + 2NH_2NHC_6H_5 = \begin{array}{l} CO_2C_2H_5C{<}^{NH-NHC_6H_5}_{OH} \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CO_2C_2H_5C{<}^{NH-NHC_6H_5.}_{OH} \end{array}$$

Die Thatsache, dass auch der Dioxobernsteinsäureester eine additionelle Verbindung gibt, spricht für die Aldehydammoniakauffassung und gegen die bei dem Oxalessigester mögliche, der Formel $CO_2C_2H_5.CH:C(ONH_3NHC_6H_5)CO_2C_2H_5$ entsprechende Ammoniumsalzauffassung (A. 295, 339). Phenylhydrazin-p-sulfosäure (S. 163) scheint mit den Aldehyden nur Additionsproducte der Formel $RCH(OH)NHNHC_6H_4SO_3H$ zu geben (B. 35, 2000).

Da die Phenylhydrazone für die betreffenden, Aldehyd- und Ketongruppen enthaltenden Verbindungen kennzeichnend sind, so waren sie vorgreifend bei den aliphatischen Verbindungen häufig zu erwähnen und werden uns später bei den aromatischen, Aldehyd- und Ketongruppen enthaltenden Verbindungen ebenfalls begegnen. Es scheint jedoch zweckmässig, auf die aliphatischen Phenylhydrazonverbindungen zusammenfassend zu verweisen, es finden sich im ersten Band bei den betreffenden Hauptkörpern erwähnt: Phenylhydrazone der einfachen Aldehyde; der einfachen Ketone; der Diketone; der Glyoxylsäure; der Brenztraubensäure; der Acetessigester; der Laevulinsäure; des Mesoxalsäurealdehydes; des Acetonoxalesters, der Mesoxalsäure; des Oxalessigesters; des Acetondicarbonsäureesters; der Acetondiessigsäure; der Tetrose; des Oxalyldiacetons; der Dioxobernsteinsäure; des Oxalbernsteinsäureesters; der Arabinose; der Rhamnose; der Glucosen; des Milchzuckers; der Maltose und Isomaltose.

Bildungsweisen der Phenylhydrazone. 1. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin und unsym. Alkylphenyl- oder un-

sym. Diphenylhydrazin auf Aldehyde und Ketone (s. o.). 2. Durch Addition von Phenylhydrazin an dreifach miteinander gebundene Kohlenstoffatome; so bildet sich das Phenylhydrazon des Oxalessigesters auch durch Addition von Phenylhydrazin an Acetylendicarbonsäureester.

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5.C \\ \equiv \\ CO_2C_2H_5.C \end{matrix} + NH_2NHC_6H_5 = \begin{matrix} CO_2C_2H_5.C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ | \\ CO_2C_2H_5.CH_2 \end{matrix}$$

3. Durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf manche aliphatische Verbindungen mit leicht ersetzbaren Wasserstoffatomen, wie Malonsäureester und Acetessigester (vgl. S. 121):

$$(CO_2C_2H_5)_2CH_2 + C_6H_5{-}N_2OH = (CO_2C_2H_5)_2C{=}N{-}NHC_6H_5 + H_2O$$

Phenylhydrazon-mesoxalester.

Die aus Malonsäureester mit Diazobenzol erhaltene Verbindung ist identisch mit der aus Mesoxalsäureester und Phenylhydrazin erhaltenen. Für die aus Acetessigester und Diazobenzolsalzen entstehende Verbindung dürfte die Hydrazonformel $C_6H_5NHN{:}C(COCH_3)CO_2C_2H_5$ durch die desmotrope Formel eines **Benzolazoacetessigesters** $C_6H_5N{:}N.CH(COCH_3)CO_2C_2H_5$ zu ersetzen sein, da der Ester sich in verdünnter Natronlauge zu einem Salz auflöst, aus dem er durch $CO_2$ unverändert wieder ausgeschieden wird, ein Verhalten, das durch das Vorhandensein noch eines der leicht beweglichen H-Atome des Acetessigesters am besten erklärt wird (B. **32**, 197; A. **312**, 128). Andrerseits wird der Benzolazoacetessigester durch Verseifen und Abspaltung von $CO_2$ in das Hydrazon des Brenztraubenaldehyds $C_6H_5NH.N{:}CHCOCH_3$ übergeführt. Hierbei muss also eine Umlagerung stattfinden; denn das Brenztraubenaldehydrazon ergibt beim Behandeln mit Chloressigester und Natriumaethylat einen Ester, aus dem durch Reduction Anilidoessigsäure entsteht. Letzteres ist nur möglich, wenn der Rest der Chloressigsäure mit demselben N-Atom verbunden war, an dem die Phenylgruppe stand (A. **247**, 190). Das aus Cyanessigester und Diazobenzolsalzen entstehende Product tritt in 3 Formen auf, von denen 2 als stereoisomere Hydrazonformen $C_6H_5NH.N{:}C(CN)CO_2R$, die dritte als structurisomere Azoform $C_6H_5N{:}NCH(CN)CO_2R$ aufgefasst werden (C. 1901 I, 570). Ueber die Constitution der Einwirkungsproducte von Diazobenzolsalzen auf Aminocrotonsäureester, Methylamino- und Diaethylaminocrotonsäureester s. B. **36**, 1449.

Die Neigung zur Phenylhydrazonbildung ist so gros, dass aus Alkylacetessigsäuren durch Diazobenzolchlorid $CO_2$ unter Bildung des Phenylhydrazons eines $\alpha$-Diketons und aus Alkylacetessigestern unter Abspaltung der Acetylgruppe Phenylhydrazone von $\alpha$-Ketoncarbonsäureestern entstehen:

$$\begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ CH_3.CO \end{matrix} + C_6H_5N_2Cl = \begin{matrix} CH_3.C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ CH_3CO \end{matrix} + CO_2 + HCl$$

Diacetylphenylhydrazon (s. Bd. I).

$$\begin{matrix} CH_3\,CH.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_3.CO \end{matrix} + C_6H_5N_2Cl + H_2O = \begin{matrix} CH_3C.CO_2C_2H_5 \\ \| \\ N{-}NHC_6H_5 \end{matrix} + CH_3CO_2H + HCl$$

Phenylhydrazonbrenztraubensäureester.

Ueber Gesetzmässigkeiten bei der Abspaltung von Acidylgruppen aus Diacidylessigestern durch Diazobenzolsalze s. B. **35**, 915. — Die Diazobenzol-

salze wirken hierbei analog der salpetrigen Säure, welche unter denselben Bedingungen zur Oximbildung führt (s. Bd. I).

Umwandlungen der Phenylhydrazone. Erwärmt man die Phenylhydrazone mit verdünnten Mineralsäuren, so zerfallen sie in ihre Generatoren. Durch vorsichtige Reduction sind manche Phenylhydrazone in Phenylhydrazidoverbindungen übergeführt worden (s. Phenylhydrazidoessigsäure S. 146; B. **28**, 1223); über Oxydation von Phenylhydrazonen s. B. **30**, 736; C. 1899 I, 560. Mit Blausäure vereinigen sich die Phenylhydrazone z. Th. noch leichter wie die Aldehyde und Ketone selber zu Cyanhydrinen oder Nitrilen von α-Phenylhydrazidocarbonsäuren $RCH(NHNHC_6H_5)CN$ (vgl. B. **33**, 3550 u. a. O.).

Nur wenige Klassen organischer Verbindungen sind in dem Maasse zur Bildung heterocyclischer Verbindungen befähigt, wie die Hydrazinabkömmlinge, deren intramoleculare Condensationsreactionen daher für die Entwicklung der Chemie der stickstoffhaltigen Ringsysteme von grosser Bedeutung sind. Einigen der wichtigsten Condensationen begegneten wir bereits bei den Phenylhydrazonen der Fettkörper, sie sollen im Nachfolgenden zusammengestellt werden, andere sind im Anschluss an die Säurehydrazide zu erwähnen.

1. Die Phenylhydrazone der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren liefern beim Erhitzen mit Chlorzink, Zinnchlorür oder Mineralsäuren *Indole*.

2. Die Osazone oder Bisphenylhydrazone von α-Dialdehyden, α-Aldehydketonen, α-Diketonen geben bei der Oxydation *Osotetrazone*.

3. Die α-Osazone und Osotetrazone wandeln sich beim Kochen mit Säuren in *Osotriazole* um.

4. Die α-Hydrazoxime gehen bei Behandlung mit Wasser entziehenden Mitteln in *Osotriazole* über.

5. Die Phenylhydrazone der 1,3-Oxymethylenketone und β-Diketone bilden leicht unter Wasseraustritt *Pyrazole*, ringförmige stickstoffhaltige Abkömmlinge von 1,3-Olefinketonen.

6. Die Phenylhydrazone von 1,4-Diketonen gehen in n-*Anilidopyrrole* über.

Uebrigens hat man bei der Gewinnung der ringförmigen Condensationsproducte der Hydrazone häufig die Hydrazone selbst nicht isolirt, sondern über sie hinweg gearbeitet.

Im Nachfolgenden werden die Heteroringbildungen der Phenylhydrazone schematisch zusammengestellt:

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3.C{-}NH \\ \quad \| \qquad\quad \rangle C_6H_4 \\ \quad CH{-\!-} \end{array} \quad \text{α-Methylindol oder Methylketol}$$

$$\begin{array}{l} CH{=}N{-}NHC_6H_5 \\ | \\ CH{=}N{-}NHC_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH{=}N{-}NC_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH{=}N{-}NC_6H_5 \end{array} \quad \text{Glyoxalosotetrazon}$$

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}N{-}NC_6H_5 \\ \quad | \qquad\quad | \\ CH_3.C{=}N{-}NC_6H_5 \end{array} \searrow \qquad \begin{array}{l} CH_3.C{=}N \\ \quad | \qquad\quad \rangle NC_6H_5 \\ CH_3.C{=}N \end{array} \quad \text{Diacetylosotriazon od. n - Phenyldimethylosotriazol}$$

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ \quad | \\ CH_3.C{=}N{-}OH \end{array} \nearrow$$

$CH_3.CO$ — $CH=CHOH$ $+ NH_2NHC_6H_5$ → $CH_3.C=N$ — $CH=CH$ $>NC_6H_5$ 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol

→ $CH=N$ — $CH=C(CH_3)$ $>NC_6H_5$ 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol

$CH_3.CO$ — $CH_2-CO.CH_3$ $+ NH_2NHC_6H_5$ → $CH_3.C=N$ — $CH=C(CH_3)$ $>NC_6H_5$ 1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazol

$CH_2-CO.CH_3$ — $CH_2-CO.CH_3$ $+ NH_2NHC_6H_5$ → $CH=C(CH_3)$ — $CH=C(CH_3)$ $>N-NHC_6H_5$ n-Anilido-α-dimethyl-pyrrol.

## Phenylhydrazinabkömmlinge anorganischer Säuren.

**Thionylphenylhydrazon** $C_6H_5NH.N=SO$, F. 105°, bildet schwefelgelbe Prismen. Es wird ähnlich wie die *Thionylalkylamine* (Bd. I) und die *Thionyl-aniline* (S. 86) durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylhydrazin erhalten. Alle Phenylhydrazine mit freier Amidogruppe geben mit Thionylchlorid: **Thionyl-phenylhydrazone** (B. **27**, 2549). In glatter Reaction bildet sich **Thionylphenyl-hydrazon** auch bei der Einwirkung von Thionylanilin und **Phenylhydrazin**. Ferner entsteht das Thionylphenylhydrazon aus der **Phenylhydrazinsulfinsäure** $C_6H_5NH.NH.SOOH$, dem Einwirkungsproduct von Schwefeldioxyd auf Phenyl-hydrazin, bei gelindem Erwärmen (B. **28**, 474). Mit Thionylchlorid, Acetyl-chlorid und anderen Säurechloriden setzt sich das Thionylphenylhydrazon zu *Diazobenzolchlorid* um (A. **270**, 114).

**Phenylhydrazinsulfonsäure** $C_6H_5NH.NHSO_3H$. Das Kaliumsalz entsteht bei der Reduction des benzoldiazosulfonsauren Kaliums mit schwefliger Säure oder Monoalkalisulfit. Ueber das Verhalten des Kaliumsalzes gegen Mineralsäuren und die Rolle, die es in der Geschichte der Entdeckung des Phenylhydrazins spielt, s. S. 138.

**p-Nitrophenylhydrazindisulfosäure** $C_6H_4(NO_2)N(SO_3H)NH(SO_3H)$. Ihr Dikaliumsalz bildet schwefelgelbe Nädelchen, welche aus Nitrodiazobenzol-ester, -nitrat oder Nitroisodiazobenzolkalium mit überschüssiger Sulfitlauge entstehen, liefert durch Spaltung mit Salzsäure p-Nitrophenylhydrazin und löst sich in überschüssiger Kalilauge zu einem rothen **Trikaliumsalz** $C_6H_4(NO_2)N(SO_3K)NK(SO_3K)$ (B. **29**, 1830).

**Phenylbenzolsulfazid** $C_6H_5NH.NH.SO_2C_6H_5$, F. 148—150° u. Z., entsteht aus Phenylhydrazin und Benzolsulfochlorid in Aether und aus Diazo-benzolsalzlösung mit $SO_2$ (S. 137) (B. **20**, 1238).

Ueber die Einwirkung von $PCl_3$, $POCl_3$, $PSCl_3$, $AsCl_3$, $BCl_3$, $SiCl_4$ auf Phenylhydrazin s. A. **270**, 123.

## Carbonsäureabkömmlinge des Phenylhydrazins.

Die Einführung von Carbonsäureresten der verschiedensten Art in Phenylhydrazin lässt sich ebenso leicht und meist auf dieselbe Weise bewirken, wie bei dem Anilin. Das Gebiet der so

aus dem Phenylhydrazin entstehenden Verbindungen steht an Umfang dem Gebiet der Carbonsäureabkömmlinge des Anilins kaum nach, es in der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen übertreffend.

Die Säurehydrazide und die Hydrazidosäuren haben sich ebenso wie die Phenylhydrazone zur Bildung heterocyclischer Verbindungen besonders befähigt erwiesen. Nach jeder Gruppe von Carbonsäureabkömmlingen des Phenylhydrazins werden die wichtigsten Heteroringbildungen übersichtlich zusammengestellt, die später in dem Abschnitt „Heterocyclische Verbindungen" in anderem Zusammenhang abgehandelt werden.

Die *Nitrohydrazone*, *Amidrazone* und *Formazylverbindungen* werden im Anschluss an die einfacheren Carbonsäureabkömmlinge des Phenylhydrazins abgehandelt.

**Fettsäureabkömmlinge.** Die Fettsäurereste treten leicht in die Amidogruppe des Phenylhydrazins ein unter Bildung von sym. oder β-Acidylverbindungen (vgl. C. 1898 II, 1050). Zur Darstellung der unsymmetrischen oder α-Acidylverbindungen behandelt man 1. Natriumphenylhydrazin mit Säurechloriden oder Säureanhydriden (B. **22**, R. 664); 2. β-Acetphenylhydrazin mit Säurehaloïden und spaltet alsdann die β-Acetgruppe durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ab, wodurch die in α-Stellung getretene Gruppe nicht angegriffen wird (B. **26**, 945).

Zur Unterscheidung von asym. und sym. Phenylhydraziden kann ihr Verhalten gegen Eisenchlorid und conc. Schwefelsäure dienen, wodurch die asym. Verbindungen nicht gefärbt werden, während die sym. Verbindungen rothe bis blauviolette Färbungen geben (B. **27**, 2965: Bülow'sche Reaction).

Sym. **Formylphenylhydrazid** $C_6H_5NH.NH.CHO$, F. 145°, aus Ameisensäure oder Ameisenester mit Phenylhydrazin (B. **27**, 1522; **28**, R. 764; C. 1903 I, 829).

Asym. oder α-**Acetphenylhydrazid** $C_6N_5N(COCH_3)NH_2$, F. 124°, aus αβ-Diacetphenylhydrazin durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (B. **27**, 2964). Sym. oder β-**Acetphenylhydrazid** $C_6H_5NH.NHCOCH_3$, F. 128°, aus Phenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid oder beim Kochen mit Eisessig (A. **190**, 129). αβ-**Diacetphenylhydrazid** $C_6H_5N(CO.CH_3)NHCOCH_3$, F. 106°, aus Kaliumphenylhydrazin in Aether mit Acetylchlorid (B. **20**, 47). **Propionyl-, Isobutyrylphenylhydrazid**, F. 158° und 143° s. C. 1898 II, 1051.

Heteroringbildungen der Fettsäurephenylhydrazidabkömmlinge: Erhitzt man das sym. Formylphenylhydrazid mit Formamid, so entsteht n-*Phenyltriazol* (B. **27**, R. 801). Ebenfalls ein Ameisensäureabkömmling des Phenylhydrazins ist das n-*Diphenylisodihydrotetrazin*, welches bei der Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenylhydrazin entsteht, während primäre Amine bei dieser Reaction bekanntlich Carbylamine oder Isonitrile liefern.

Aus den symm. oder β-Acidylphenylhydraziden entstehen mit Phosgen, Thiophosgen und Isocyanphenylchlorid heterocyclische Verbindungen: *Oxybiazolinderivate* (B. **26**, 2870), die man auch als cyclische Kohlensäureabkömmlinge auffassen kann.

$$C_6H_5NH.NHCHO \xrightarrow{H.CONH_2} \begin{array}{l} C_6H_5N—N \\ \quad CH{=}N \end{array}\!\!>CH \qquad \text{n-Phenyltriazol}$$

$C_6H_5NH.NH_2$ $\xrightarrow[KOH]{HCCl_3}$ $C_6H_5N—N=CH$ / $CH=N—NC_6H_5$ n-Diphenylisodihydrotetrazin

$C_6H_5NH.NH.COCH_3$ $\xrightarrow{COCl_2}$ $C_6H_5N—N \gtrless C.CH_3$ / $CO—O$ n-Phenyl-c-methyl-oxybiazolon

$\xrightarrow{CSCl_2}$ $C_6H_5N—N \gtrless C.CH_3$ / $CS—O$ n-Phenyl-c-methyl-thiooxybiazolin

$\xrightarrow{C_6H_5N:CCl_2}$ $C_6H_5N—N \gtrless C.CH_3$ / $C_6H_5N:C—O$ n-Phenyl-c-methylphenyl-imido-oxybiazolin.

**Alkoholsäureabkömmlinge des Phenylhydrazins.** Sym. **Phenylhydrazidoessigsäure** $C_6H_5NH.NH.CH_2CO_2H$, F. 158°, wird durch Reduction von Glyoxylsäurephenylhydrazon erhalten; ihr Ester entsteht aus Chloressigester und Phenylhydrazin, während die Amide der Chloressigsäure mit Phenylhydrazin Abkömmlinge der asym. **Phenylhydrazidoessigsäure** $C_6H_5N(NH_2)CH_2COOH$, F. 167°, liefern (vgl. auch das Verhalten von Chloracetyl-harnstoffen und -urethanen gegen Phenylhydrazin C. 1899 II, 421); der Ester der asym. Säure entsteht durch Reduction von *Nitrosophenylglycinester* $C_6H_5N(NO)CH_2CO_2C_2H_5$ (B. 28, 1223); Amid, F. 150°, Anilid, F. 149°, as-Phenylhydrazid $C_6H_5N(NH_2)CH_2CON(NH_2)C_6H_5$, F. 155° (A. 301, 55); sym. Phenylhydrazid $C_6H_5N(NH_2)CH_2.CONHNHC_6H_5$, F. 178° (B. 29, 622).

as-**Phenylhydrazido-β-propionsäureester** $C_6H_5N(NH_2).CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, Kp.$_9$ 175°, aus Nitroso-β-anilidopropionsäureester gewonnen (B. 29, 515). as-**Phenylhydrazido-β-buttersäure** $C_6H_5N(NH_2).CH(CH_3)CH_2COOH$, F. 111°, aus β-Chlorbuttersäure mit Phenylhydrazin (J. pr. Ch. [2] 45, 87).

Heteroringbildungen der Phenylhydrazidosäuren. 1. Mit Formamid condensirt sich der asym. Phenylhydrazidoessigsäureester zu *Phenylketodihydro-α-triazin*. 2. In ähnlicher Weise erhält man aus asym. Anilidoessigsäure-α-phenylhydrazid $C_6H_5N(NH_2)CO.CH_2NHC_6H_5$ mit krystallisirter Ameisensäure n-*Diphenylketodihydro-α-triazin* (s. u.).

Die den β-Oxysäuren entsprechenden Phenylhydrazidocarbonsäuren: 3, 4, 5 zeigen so leicht Anhydrid- (**Pyrazolidon**- oder **Lactazam**-)bildung, dass sie häufig nicht isolirt werden können.

1. $C_6H_5N.NH_2$ / $CH_2COOC_2H_5$ $\xrightarrow{HCONH_2}$ $C_6H_5N—N=CH$ / $CH_2—CO—NH$ n-Phenylketotetrahydro-α-triazin

2. $C_6H_5N.NH_2$ / $CO.CH_2.NHC_6H_5$ $\xrightarrow{HCOOH}$ $C_6H_5.N—N=CH$ / $CO—CH_2—NC_6H_5$ n-Diphenylketotetrahydro-α-triazin

3. $C_6H_5NHNH_2 + ClCH_2CH_2CO_2H \rightarrow$ $C_6H_5N—NH$ / $CH_2—CH_2—CO$ 1-Phenyl-3-pyrazolidon

4. $C_6H_5NH.NH_2 + CH_3CH:CHCO_2H \rightarrow$ $C_6H_5N—NH$ / $CO—CH_2—CH.CH_3$ 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon

5. $C_6H_5N—NH_2$ / $CH_3CH—CH_2—CO_2H$ $\longrightarrow$ $C_6H_5N—NH$ / $CH_3CH—CH_2—CO$ 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidon.

**Phenylhydrazinabkömmlinge der Monoketonsäuren.** Die α-, β- und γ-Ketoncarbonsäureester reagiren mit Phenylhydrazin wie die Ketone unter Phenylhydrazonbildung. Auch die Phenylhydrazone von freien α- und γ-Ketoncarbonsäuren sind bekannt. Die Phenylhydrazone der α-, β- und γ-Keton-

carbonsäureester lassen sich mit Chlorzink oder conc. Schwefelsäure in Indolabkömmlinge umwandeln (vgl. die Indolbildung der Ketonphenylhydrazone S. 143). Die Phenylhydrazone der $\beta$- und $\gamma$-Ketoncarbonsäureester und der freien $\gamma$-Ketoncarbonsäuren zeigen leicht Lactazambildung. Das **Laevulinsäurephenylhydrazon** (Bd. I) gibt *1-Phenyl-3-methylpyridazinon*, unter anderen Bedingungen *α-Methylindol-β-essigsäure*. Das **Acetessigesterphenylhydrazon** $C_6H_5NH.N{=}C(CH_3).CH_2CO_2C_2H_5$, F. 50°, dargestellt durch Eintragen von Acetessigester in Phenylhydrazin (B. **27**, R. 793), liefert freiwillig das *1-Phenyl-3-methylpyrazolon* (s. d.), dagegen mit Acetylchlorid oder überschüssiger Salzsäure das *1-Phenyl-3-methyl-5-aethoxypyrazol* (s. d.).

Heteroringbildungen der Phenylhydrazonketonsäuren.

1. *Indol*condensation: s. S. 143.

$CH_3C{=}N{-}NHC_6H_5$ / $CH_2{-}CH_2{-}COOH$ ⟶ $CH_3C{-}NH$ / $COOH.CH_2.C$ $>C_6H_4$ α-Methylindol-β essigsäure

2. *Lactazam*bildung:

$C_6H_5.NH{-}N$ / $CO_2C_2H_5CH_2.\ddot{C}.CH_3$ ⟶ $C_6H_5N{-}N$ / $\dot{C}O.CH_2.\ddot{C}.CH_3$ 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon

$C_6H_5.NH{-}N$ / $CO_2H.CH_2.CH_2.\ddot{C}.CH_3$ ⟶ $C_6H_5N{-}N$ / $\dot{C}O.CH_2.CH_2\ddot{C}.CH_3$ 1-Phenyl-3-methylpyridazinon

3. *Pyrazol*bildung:

$C_6H_5.NH{-}N$ / $C_2H_5OCO.CH_2.\ddot{C}.CH_3$ ⟶ $C_6H_5N{-}N$ / $C_2H_5O\dot{C}{=}CH.\ddot{C}.CH_3$ 1-Phenyl-3-methylaethoxypyrazol.

**Phenylhydrazinderivate der Kohlensäure:** Sättigt man eine wässerige Emulsion von Phenylhydrazin mit Kohlensäure, so entsteht **phenylcarbazinsaures Phenylhydrazin** $C_6H_5NHNH.COONH_3NHC_6H_5$, eine weisse Krystallmasse (A. **190**, 123; C. 1901 II, 1051). **Phenylcarbazinsäureaethylester** $C_6H_5NHNHCOOC_2H_5$, F. 86°, entsteht durch Einwirkung von $Cl.CO_2C_2H_5$ auf eine aetherische Phenylhydrazinlösung. Auf 240° erhitzt geht es unter Abspaltung von Alkohol in *Diphenylurazin* über (A. **263**, 278; B. **26**, R. 20). **as-Phenylhydrazidoameisensäureester** $C_6H_5N(NH_2)COOC_2H_5$, Oel, entsteht aus seiner *Acet*verbindung, die aus Acetphenylhydrazin mit Chlorameisenester gewonnen wird (B. **29**, 829; **32**, 10), gibt bei weiterer Behandlung mit Chlorameisenester: **Phenylhydrazido-α,β-dicarbonsäureester** $C_6H_5N(CO_2C_2H_5)NH.CO_2C_2H_5$, F. 59°, mit $COCl_2$: **Diphenylcarbaziddicarbonsäureester** $CO[NH\,N(C_6H_5)CO_2C_2H_5]_2$, F. 159°.

**Phenylsemicarbazid**, *Carbaminsäure-β-phenylhydrazid* $C_6H_5NHNHCONH_2$, F. 172°, aus Phenylhydrazinsalzen und Kaliumcyanat (A. **190**, 113) oder durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Harnstoff oder Urethan. Beim Erhitzen geht es in Phenylurazol und Diphenylurazin über unter Bildung von CO, $CO_2$, $NH_3$ und Benzol (B. **21**, 1224). Phenylsemicarbazid setzt sich mit $COCl_2$, $CSCl_2$ und $C_6H_5NCCl_2$ um zu *Oxybiazolon*verbindungen (B. **26**, 2870), wie das sym. Acetphenylhydrazin (S. 146). *Nitroso*verbindung s. S. 153. Homologe Arylsemicarbazide s. C. 1898 II, 199.

**2,4-Diphenylsemicarbazid**, *Phenylcarbaminsäure-α-phenylhydrazid* $C_6H_5NH.CO.N(C_6H_5)NH_2$, F. 165°, wird am besten aus Phenyldithiocarbazinsäureester $C_6H_5NHNHCSSCH_3$ (S. 148) gewonnen indem man diesen mit Phenylcyanat zu $C_6H_5NHCON(C_6H_5).NHCSSCH_3$ vereinigt, letzteren Körper mit Jod-

methyl und Alkali in den Dimethylester $C_6H_5NHCON(C_6H_5)N{:}C(SCH_3)_2$ umwandelt und darauf mit verd. Schwefelsäure spaltet; das 2,4-**Diphenylsemicarbazid** wird durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in das isomere **1,4-Diphenylsemicarbazid**, *Phenylcarbaminsäure-β-phenylhydrazid* $C_6H_5NH.CO.NHNH C_6H_5$, F. 176°, umgelagert, welches sich von dem Isomeren besonders durch seine Reaction mit $FeCl_3$:Bildung eines Azokörpers, unterscheidet (B. **36**, 1362).

**Triphenylsemicarbazid** $(C_6H_5)_2NCO.N(C_6H_5)NH_2$, F. 128°, entsteht in Form seiner Acet-Verbindung aus Diphenylharnstoffchlorid und β-Acetphenylhydrazin (B. **33**, 246).

**Diphenylcarbazid**, *Phenylhydrazinharnstoff* $(C_6H_5NH.NH)_2CO$, F. 170°, wird durch Erhitzen von Urethan oder Phenylcarbonat mit Phenylhydrazin erhalten (B. **20**, 3372; C. 1900 I, 290); durch Kochen mit alkohol. Kali oder Einwirkung von Kupfer- oder Quecksilbersalzen wird es unter Verlust von 2 H-Atomen in Salze des **Diphenylcarbazon** $C_6H_5N{:}NCONHNHC_6H_5$, orangerothe Nadeln, F. 157° u. Z., übergeführt (A. **263**, 274). Das Diphenylcarbazon bildet mit Metallen roth bis blau gefärbte, zum Theil explosive Salze des Typus $C_6H_5N_2CONMeNHC_6H_5$ und färbt Seide und Wolle in neutralem Bade. Durch Oxydation mit Silberacetat wird es ebenso wie das Diphenylcarbazid umgewandelt in **Diphenylcarbodiazon** $(C_6H_5N{:}N)_2CO$, farblose, beim Erhitzen sich zersetzende Nadeln, die beim Kochen mit alkohol. Kali das K-salz des Diphenylcarbazons regeneriren (C. 1900 II, 1108; 1901 I, 703; II, 682).

Cyclische Harnstoff- und Carbaminsäurederivate: *Phenylurazol* bildet sich durch Erhitzen von Phenylsemicarbazid, oder von Phenylhydrazinchlorhydrat mit Harnstoff, oder von Biuret mit Phenylhydrazin.

*Diphenylurazin* entsteht beim Erhitzen von Phenylcarbazinsäureaethylester und von Phenylsemicarbazid (A. **263**, 582).

1-*Phenyl*-3-*methyl*-5-*triazolon*, aus Acetylurethan mit Phenylhydrazin (B. **22**, R. 737).

$$C_6H_5NH.NH_2 + 2NH_2CONH_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N\text{——}CO \\ NH-CO \end{matrix}\!\!>\!NH \qquad \text{Phenylurazol}$$

$$\begin{matrix} 2C_6H_5NH.NHCOOC_2H_5 \longrightarrow \\ 2C_6H_5NH.NHCONH_2 \longrightarrow \end{matrix} \begin{matrix} C_6H_5N\text{——}NH-CO \\ CO-NH-NC_6H_5 \end{matrix} \qquad \text{Diphenylurazin}$$

$$C_6H_5NH.NH_2 + NH\!<\!\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COCH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5N-CO \\ N{=}C \end{matrix}\!\!\begin{matrix} >NH \\ <CH_3 \end{matrix} \qquad \text{1-Phenyl-3-methyl-5-triazolon.}$$

Phenylhydrazinderivate der Thiokohlensäure: Versetzt man eine aetherische Lösung von Phenylhydrazin mit $CS_2$, so entsteht **phenyldithiocarbazinsaures Phenylhydrazin** $C_6H_5NH.NH.CSSNH_3NHC_6H_5$, F. 96°. Aus der Lösung der Salze der **Phenyldithiocarbazinsäure** scheiden Mineralsäuren die freie Säure in feinen, glänzenden Blättchen ab, die sich leicht zu dem entsprechenden Disulfid oxydiren (A. **190**, 114). Die aus der Säure mit Alkali und Halogenalkylen entstehenden Mono- und Dialkylester sind z. Th. von der desmotropen Form der Phenylsulfocarbazinsäure $C_6H_5NHN{:}C(SH)_2$ abzuleiten, entsprechend den Formeln: $C_6H_5NHN{:}C(SCH_3)SH$, $C_6H_5NHN{:}C(SCH_3)_2$, $C_6H_5NHN{:}C\!<\!\begin{matrix} S-CH_2 \\ S-CH_2 \end{matrix}$; bei Einführung zweier verschiedenen Radicale treten die entstehenden Verbindungen $C_6H_5NHN{:}C\!<\!\begin{matrix} SR \\ SR' \end{matrix}$, in *stereoisomeren* Formen auf. Durch verdünnte Säuren werden die Dialkylester der Phenyldithiocarbazinsäure in Phenylhydrazin und Dithiokohlensäureester (s. Bd. I) gespalten (B. **34**.

1119; J. pr. Ch. [2] **65**, 473). Behandelt man das Kaliumsalz der Phenylsulfocarbazinsäure mit $COCl_2$ oder $CS_2$, so entstehen n-*Phenylthiobiazolonsulfhydrat* und n-*Phenyldithiobiazolinsulfhydrat* (s. unten).

**Phenylsulfosemicarbazid,** *Thiocarbaminsäure-β-phenylhydrazid* $C_6H_5NH.NH.CSNH_2$. F. 200°, isomer mit Phenylthiosemicarbazid $C_6H_5NH.CSNHNH_2$ (S. **96**), entsteht aus Phenylhydrazinrhodanat bei 160—170°; geht beim Erhitzen mit Salzsäure in *Sulfocarbizin* oder *Benzodiazthin* (s. unten) über (B. **27**, 861).

**2,4-Diphenylsulfosemicarbazid,** *Phenylthiocarbaminsäure-α-phenylhydrazid* $C_6H_5NHCSN(C_6H_5)NH_2$, F. 139°, entsteht aus Phenyldithiocarbazinsäure mit Anilin, sowie durch Vereinigung von Phenylsenföl mit Phenylhydrazin. Es lagert sich analog dem 2,4-Diphenylsemicarbazid (S. **147**), aber weit leichter als jenes, unter Wanderung der einen Phenylgruppe um in

**1,4-Diphenylsulfosemicarbazid** oder *Phenylthiocarbaminsäure-β-phenylhydrazid* $C_6H_5NHCSNHNHC_6H_5$, F. 176°. Beide isomeren Verbindungen geben mit Jodmethyl und Alkali isomere Methylaether $C_6H_5N:C(SCH_3)N(C_6H_5)NH_2$ und $C_6H_5N.C(SCH_3).NHNHC_6H_5$. Mit Benzaldehyd reagirt das 2,4-Diphenylthiosemicarbazid glatt unter Bildung eines Benzylidenderivates, während die 1,4-Verbdg. in diesem Sinne nicht reagirt. Weitere Umsetzungen der Isomeren siehe B. **34**, 320.

**Diphenylsulfocarbazid** $(C_6H_5NH.NH.)_2CS$, F. 150°, bildet sich beim Erhitzen von phenylsulfocarbazinsaurem Phenylhydrazin auf 100—110°.

**Diphenylsulfocarbazon** $C_6H_5N{=}N.CSNH.NHC_6H_5$, blauschwarze Krystalle, entsteht bei kurz andauerndem Kochen von Diphenylsulfocarbazid mit mässig concentrirter alkoholischer Kalilauge.

**Diphenylsulfocarbodiazon** $(C_6H_5N{=}N)_2CS$, aus Diphenylsulfocarbazon durch Oxydation mit Mangansuperoxydhydrat, bildet rothe Nädelchen (A. **212**, 316).

Heteroringbildungen der Phenylhydrazinthiokohlensäurederivate:

$$C_6H_5NH.NH.CSSK \begin{cases} \xrightarrow{COCl_2} C_6H_5N{-}N{=}C.SH,\ CO{-}S \text{ (Ring)} & \text{n-Phenylthiobiazolonsulfhydrat} \\ \xrightarrow{CS_2} C_6H_5N{-}N{=}C.SH,\ CS{-}S \text{ (Ring)} & \text{n-Phenyldithiobiazolinsulfhydrat} \end{cases}$$

$$C_6H_5NH.NH.CSNH_2 \xrightarrow{-NH_3} C_6H_4\langle{}^{NH-N}_{S-CH}\rangle \quad \text{Phenylsulfocarbizin, Benzodiazthin}$$

Phenylhydrazinderivate des Guanidins: **Anilguanidin** $NH:C(NH_2).NHNHC_6H_5$ und **Amidophenylguanidin** $NH:C(NH_2).N(C_6H_5)NH_2$, entstehen nebeneinander aus Cyanamid und Phenylhydrazin (B. **29**, R. 1109; vgl. J. pr. Ch. [2] **61**, 440; C. 1901 II, 591); unter anderen Bedingungen bildet sich ein Phenylhydrazinderivat des *Biguanids*, das leicht zersetzliche **Anilbiguanid** $C_6H_5NH.NH.C:(NH).NH.C:(NH).NH_2$. Beim Erwärmen mit Cyanamid geht das Anilbiguanid in *Phenylguanazol* (s. u.) über, das sich auch aus *Dicyandiamid* mit Phenylhydrazin bildet (B. **24**, R. 649):

$$\begin{matrix} C_6H_5NH{-}NH{-}C{=}NH \\ NH_2 \\ NH \end{matrix}{>}C{-}{-}{-}NH \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N{-}NH{-}C{=}NH \\ NH{=}C{-}{-}{-}NH \end{matrix} \quad \text{n-Phenylguanazol.}$$

**Phenylhydrazinderivate der Dicarbonsäuren.** Der *Oxanilsäure* und dem *Oxanilid* entsprechen **Oxalphenylhydrazilsäure** $C_6H_5NH.NH.CO.$

$CO_2H$, F. 110⁰ (A. **236**, 197), und das **Oxalphenylhydrazid** $(C_6H_5NH.NH.CO)_2$, F. 278⁰.

Von der *Malonsäure* leiten sich die folgenden Phenylhydrazinabkömmlinge ab: **Malonestersäurephenylhydrazid**, *Malonphenylhydrazilsäureester* $C_6H_5NH.NH.CO.CH_2.COOC_2H_5$, F. 90⁰, aus Malonestersäurechlorid mit Phenylhydrazin. Die Verbindung löst sich leicht in Kalilauge, und aus der Lösung fällt Salzsäure das **Malonylphenylhydrazid**, 1-*Phenyl-3,5-pyrazolidon* (Formel s. u.). **Malonyldiphenylhydrazid** $(C_6H_5NH.NH.CO)_2CH_2$, F. 187⁰, aus Malonsäureamid und Phenylhydrazin bei 200⁰ (B. **25**, 1505).

Von der *Aethylenbernsteinsäure* sind die entsprechenden Verbindungen wie von der Malonsäure bekannt. **Bernsteinphenylhydrazilsäureester**, F. 107⁰; **Succinylphenylhydrazin** (s. u.) aus Phenylhydrazinchlorhydrat und Succinylchlorid (B. **26**, 2181). **Succinyldiphenylhydrazid** $(CH_2CO.NH.NHC_6H_5)_2$, F. 209⁰ (B. **21**, 2462). Dazu kommt das **Anilsuccinimid** $(CH_2CO)_2NNHC_6H_5$.

Phenylhydrazinderivate von Olefindicarbonsäuren und Oxydicarbonsäuren. Maleïnsäureanhydrid liefert mit Phenylhydrazin das **Maleïnphenylhydrazil**. Kocht man Maleïnsäure oder Fumarsäure in Wasser gelöst mit überschüssigem Phenylhydrazin, so addirt es sich wie an Acryl- oder Crotonsäure (S. 146) und nach der Addition findet Lactazambildung statt (B. **26**, 117), es entsteht 1-*Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure* (s. d.).

Heteroringbildungen der Phenylhydrazinderivate von Dicarbonsäuren:

$$CH_2<\begin{matrix}CONH.NHC_6H_5\\COOH\end{matrix} \longrightarrow CH_2<\begin{matrix}CO-NH\\CO-\dot{N}C_6H_5\end{matrix}$$ Malonylphenylhydrazin 1-Phenyl-3,5-pyrazolidon

$$\begin{matrix}CH_2-COCl\\\dot{C}H_2-COCl\end{matrix} \xrightarrow{HCl.NH_2.NH.C_6H_5} \begin{matrix}CH_2-CO-NH\\\dot{C}H_2-CO-\dot{N}C_6H_5\end{matrix}$$ Succinylphenylhydrazin

$$\begin{matrix}CH_2-CONH.NHC_6H_5\\\dot{C}H_2-COOH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2-CO\\\dot{C}H_2-CO\end{matrix}>N.NHC_6H_5$$ Anilsuccinimid

$$\begin{matrix}CH-COOH\\\ddot{C}H-COOH\end{matrix} \xrightarrow{NH_2NHC_6H_5} \begin{matrix}CO_2H.CHNH\\\dot{C}H_2CO\end{matrix}>NC_6H_5$$ 1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure.

## Hydrazidine oder Amidrazone. Nitrazone. Phenylhydrazoaldoxime. Phenylazoaldoxime (Nitrosazone). Formazylverbindungen.

Im Anschluss an die Phenylhydrazinderivate der Carbonsäuren sind einige Klassen von Verbindungen abzuhandeln, die nach dem Typus der Amidine zusammengesetzt sind. Die Hydrazidine sind Amidine, deren Imidogruppe durch die Phenylhydrazongruppe ersetzt ist, bei den Nitrazonen ist ausserdem die Amidogruppe durch die Nitrogruppe, bei den Formazylverbindungen durch die Azophenylgruppe vertreten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CH_3C\leqslant\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}$ | $CH_3C\leqslant\begin{matrix}NH_2\\N.NHC_6H_5\end{matrix}$ | $CH_3C\leqslant\begin{matrix}NO_2\\NNHC_6H_5\end{matrix}$ | $HC\leqslant\begin{matrix}N=NC_6H_5\\N-NHC_6H_5\end{matrix}$ |
| Acetamidin | Acthenylphenylhydrazidin | Nitroacetaldehydrazon | Formazylwasserstoff. |

Hierzu treten ferner noch die Phenylazoaldoxime, die stabilen Umlagerungsproducte der sehr labilen Nitrosophenylhydrazone:

| | |
|---|---|
| $CH_3C\leqslant\begin{matrix}NO\\NNHC_6H_5\end{matrix}$ | $CH_3C\leqslant\begin{matrix}NOH\\N:NC_6H_5\end{matrix}$ |
| (Nitrosoacetphenylhydrazon) | Phenylazoacetaldoxim. |

A. **Hydrazidine** oder **Amidrazone.** **Aethenylphenylhydrazidin** $CH_3C\lessgtr^{N.NHC_6H_5}_{NH_2}$. Das Chlorhydrat dieser Base entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf salzsauren Acetimidoaether (B. **17**, 2002). **Cyanamidrazon** oder **Dicyanphenylhydrazin** $NC-C\lessgtr^{N.NHC_6H_5}_{NH_2}$, F. 160° unter Zers., und **Diamidrazon** oder **Cyanphenylhydrazin** $\left(\begin{smallmatrix}C_6H_5.NH.N\\NH_2\end{smallmatrix}\!>\!C\right)_2$, F. 225°, entstehen durch Einwirkung von Cyan auf Phenylhydrazin. Das Dicyanphenylhydrazin entsteht auch durch Reduction des Blausäureadditionsproducts des Diazobenzolcyanids (S. 116), welchem daher wahrscheinlich die folgende Formel zukommt: $C_6H_5N:NC\lessgtr^{NH}_{CN}$ (B. **28**, 2082; A. **287**, 300). Die Constitution des Cyanamidrazons folgt aus seiner Bildung durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf *Flaveanwasserstoff* $NC-C\lessgtr^{S}_{NH_2}$, die Constitution des Diamidrazons aus seiner Bildung durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf *Rubeanwasserstoff* $\begin{smallmatrix}S\\NH_2\end{smallmatrix}\!>\!C-C\lessgtr^{S}_{NH_2}$ (s. Bd. I) und auf Oxaldiamidoxim $\begin{smallmatrix}HON\\NH_2\end{smallmatrix}\!>\!C-C\lessgtr^{NOH}_{NH_2}$ (B. **26**, 2385). Das Diamidrazon entsteht auch durch reductive Spaltung des Diformazyls (S. 153).

**Acetylamidrazon**, *Brenztraubensäurephenylhydrazidin* $CH_3CO.C\lessgtr^{N.NHC_6H_5}_{NH_2}$, F. 182°, entsteht aus dem Formazylmethylketon (S. 153) durch Reduction mit Schwefelammonium (B. **26**, 2783).

Heteroringbildungen bei Amidrazonen. Die Amidrazone condensiren sich mit Carbonsäuren, deren Anhydriden oder Chloriden zu heterocyclischen Verbindungen der *Triazol*gruppe (s. d.). Mit salpetriger Säure gehen die Amidrazone in *Tetrazol*körper (s. d.) über. Cyanamidrazon gibt mit Essigsäureanhydrid: n-Phenyl-3-cyan-5-methyltriazol mit salpetriger Säure: n-Phenyl-3-cyantetrazol:

$$\begin{smallmatrix}C_6H_5NH.N\\NH_2\end{smallmatrix}\!>\!C.CN \xrightarrow{CH_3COOH} \begin{smallmatrix}C_6H_5N-N\\CH_3\dot{C}=N\end{smallmatrix}\!>\!C.CN \quad \text{n-Phenyl-3-cyan-5-methyltriazol}$$

$$\begin{smallmatrix}C_6H_5NH.N\\NH_2\end{smallmatrix}\!>\!C.CN \xrightarrow{N_2O_3} \begin{smallmatrix}C_6H_5N-N\\\dot{N}=N\end{smallmatrix}\!>\!C.CN \quad \text{n-Phenyl-3-cyantetrazol.}$$

B. **Nitrohydrazone** oder **Nitrazone** sind die den Amidrazonen entsprechenden Nitroverbindungen; sie entstehen aus den Alkalisalzen primärer Nitroparaffine (Bd. I) mit Diazoniumsalzen und wurden früher als Nitroazoparaffine (S. 130) betrachtet; die freien Verbindungen sind jedoch wahrscheinlich als nitrirte Hydrazone aufzufassen, während sich ihre Metallsalze von der tautomeren Form der Phenylazonitrosäure: $RC\lessgtr^{NOOH}_{N:NC_6H_5}$ ableiten. Durch Alkalien werden sie leicht in Nitrite und $\beta$-Acidylphenylhydrazide gespalten (B. **31**, 2626):

$$CH_3C(NO_2):NNHC_6H_5 + KOH = CH_3CONHNHC_6H_5 + NO_2K.$$

**Nitroformaldehydrazon** $CH(NO_2):N.NHC_6H_5$ zwei Formen; α- F. 75°, β- F. 85° (B. **34**, 2002), gibt mit Diazomethan einen unbeständigen O-Methylaether $HC(:NOOCH_3)N:NC_6H_5$, F. 54°, mit Jodmethyl und Natriummethylat dagegen ein N-Methylderivat $HC(NO_2):NN(CH_3)C_6H_5$, F. 92°, welches bei der Reduction Phenylmethylformhydrazidin $CH(NH_2):NN(CH_3)C_6H_5$,

F. 101°, und weiterhin Methylamin und as-Phenylmethylhydrazin liefert (B. **34**, 574).

**Nitroacetaldehydrazon** $CH_3C(NO_2):NNHC_6H_5$, gelbe Blättchen, F. 142°, gibt mit Diazomethan den O-Methylaether $CH_3C(:NOOCH_3).N:NC_6H_5$, F. 68°.

C. **Phenylhydrazoaldoxime** und **Phenylazoaldoxime** (Nitrosazone). Bildungsweisen: 1. Reducirt man die Nitrazone mit alkohol. Schwefelammon, so entstehen Phenylhydrazoaldoxime, welche durch Eisenchlorid leicht zu den Phenylazoaldoximen oxydirt werden:

$$RC(NO_2):NNHC_6H_5 \xrightarrow{H} RC(:NOH)NHNHC_6H_5 \xrightarrow{O} RC(:NOH)N:NC_6H_5.$$

2. Die O-Methylaether der Nitrazone (s. o.) zerfallen beim Kochen mit Wasser glatt in Formaldehyd und Phenylazoaldoxime:

$$RC\begin{matrix}\nearrow NOOCH_3 \\ \searrow N:NC_6H_5\end{matrix} \longrightarrow RC\begin{matrix}\nearrow NOH \\ \searrow N:NC_6H_5\end{matrix} + CH_2O.$$

3. Aus den Aldehydphenylhydrazonen entstehen mit Amylnitrit und Natriumalkoholat oder Pyridin in erster Phase wahrscheinlich die sehr labilen Nitrosohydrazone (Nitrosazone), die sich leicht in die Azoaldoxime umlagern (B. **35**, 54, 108; **36**, 53, 86, 347):

$$RCH:NNHC_6H_5 \longrightarrow RC(NO):NNHC_6H_5 \longrightarrow RC(:NOH)N:NC_6H_5.$$

**Phenylhydrazoformaldoxim** $HC(:NOH)NH.NHC_6H_5$, weisse Nadeln, F. 113°, aus Nitroformaldehydrazon mit alkoh. Schwefelammon, gibt durch Oxydation mit Eisenchlorid

**Phenylazoformaldoxim** $HC(:NOH)N:NC_6H_5$, goldgelbe Nadeln, F. 94° u. Z.

**Phenylhydrazoacetaldoxim** $CH_3C(:NOH)NHNHC_6H_5$, F. 128°, aus Nitroacetaldehydrazon, gibt durch Oxydation

**Phenylazoacetaldoxim** $CH_3C(:NOH)N:NC_6H_5$, F. 118°; dieses entsteht auch aus dem O-Methylaether des Nitroacetaldehydrazons (s. o.) beim Kochen mit Wasser, ferner aus Acetaldehydphenylhydrazon oder Benzolazoaethan (S. **130**) mit Amylnitrit und Natriumaethylat oder Pyridin, sowie schliesslich aus Acetaldehyd-Ammoniak mit Nitrosophenylhydrazin (B. **35**, 1009). Sein Ag-Salz gibt mit Jodmethyl den O-Methylaether $CH_3C(:NOCH_3)N:NC_6H_5$, Oel, $Kp._{12}$ 134°, das Na-Salz mit Jodmethyl dagegen einen N-Methylaether, F. 96°; der letztere Aether erleidet leicht unter dem Einfluss von Natriumalkoholat cyclische Condensation zu *Phenylmethyltriazol:*

$$CH_3\dot{C}\begin{matrix}\nearrow \overset{O}{\dot{}}-NCH_3 \\ \searrow N:NC_6H_5\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} CH_3C\begin{matrix}\nearrow N{=}CH \\ \searrow N-\dot{N}C_6H_5\end{matrix}.$$

Durch Salzsäure werden die Phenylazoaldoxime zugleich hydrirt und im Kern chlorirt, sodass Chlorphenylhydrazoaldoxime entstehen:

$$RC(:NOH)N:NC_6H_5 \xrightarrow{HCl} RC(:NOH)NH.NHC_6H_4Cl.$$

D. **Formazylverbindungen** sind stark gefärbte, meist rothe, gut krystallisirende Substanzen, ihre Sulfosäuren Farbstoffe (vgl. Formazylbenzolsulfosäuren B. **33**, 747). Sie entstehen 1. aus Phenylhydrazonen und norm. Diazobenzol meist in alkalischer Lösung; 2. aus Phenylhydrazin und Phenylhydraziden, wobei sich das zunächst entstandene Hydrazonhydrazid, unter dem Einfluss von Phenylhydrazin, mit Verlust von zwei Wasserstoffatomen oxydirt; 3. aus den den Imidchloriden entsprechenden Phenylhydrazonchloriden mit Phenylhydrazin (B. **27**, 320; **29**, 1386).

**Formazylwasserstoff** $HC{<}^{N:NC_6H_5}_{N.NHC_6H_5}$, F. 116⁰, wird aus Formazylcarbonsäure beim Schmelzen oder aus dem Acetylformazylwasserstoff $CH(N_2C_6H_5):NN(COCH_3)C_6H_5$, welcher beim Acetyliren der Formazylcarbonsäure entsteht, mit methylalkoh. Kali erhalten (J. pr. Ch. [2] **65**, 131).

**Methylformazyl** $CH_3C(N_2C_6H_5):NNHC_6H_5$, F. 121⁰, aus Acetaldehydphenylhydrazon oder Brenztraubensäurephenylhydrazon mit Diazobenzolalkali (J. pr. Ch. [2] **64**, 213; B. **36**, 87).

**Formazylmethylketon** $CH_3.CO.C{<}^{N:NC_6H_5}_{N.NHC_6H_5}$, F. 134⁰, entsteht aus Aceton, Acetessigsäure, Brenztraubenaldehydrazon und Benzolazoacetylaceton mit Diazobenzol (B. **25**, 3211).

**Formazylcarbonsäure** $CO_2H.C{<}^{N:NC_6H_5}_{N.NHC_6H_5}$, F. 158⁰ u. Z., wird durch Verseifen des **Formazylcarbonsäureaethylesters**, F. 117⁰, erhalten, der sich bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Acetessigester, Oxalessigester oder auf Phenylhydrazonmesoxalestersäure bildet (J. pr. Ch. [2] **65**, 123). **Diformazyl** $^{C_6H_5N:N}_{C_6H_5NH.N}{>}C.C{<}^{N:NC_6H_5}_{N.NHC_6H_5}$, F. 226⁰, grünlich braune, diamantglänzende Blättchen, entsteht aus Lävulinsäure, aus Hydrochelidonsäure oder Acetondiessigsäure und aus Dioxyweinsäureosazon mit Diazobenzol.

**Formazylazobenzol**, **Phenylazoformazyl** $(C_6H_5N{=}N)_2C{=}N.NHC_6H_5$, F. 162⁰, aus Formazylcarbonsäure, Glyoxylsäurephenylhydrazon oder Acetaldehyd mit Diazobenzol in alkalischer Lösung (J. pr. Ch. [2] **64**, 199). Bei der Einwirkung von Diazobenzolalkali auf Brenztraubensäure bildet sich zunächst **Formazylglyoxalsäure** $COOH.CO.C(N_2C_6H_5):N.NHC_6H_5$, F. 166⁰, welche durch weitere Einwirkung des Diazobenzols in Oxalsäure und Phenylazoformazyl zerlegt wird (J. pr. Ch. [2] **64**, 204).

**Nitroformazyl** $NO_2.C(N_2C_6H_5):NNHC_6H_5$, F. 153⁰, aus Nitromethannatrium mit Diazobenzolnitrat, ist zugleich Formazyl- und Nitrazonverbindung (B. **27**, 156; vgl. B. **33**, 2043).

Heteroringbildungen bei Formazylverbindungen. Durch Einwirkung starker Mineralsäuren bilden die Formazylverbindungen unter Abspaltung von Anilin *Phentriazin*derivate: Formazylcarbonsäureester gibt *α-Phentriazin* (s. d.). Durch Oxydation geben die Formazylverbindungen Tetrazoliumverbindungen: aus Formazylwasserstoff wird n-*Diphenyltetrazoliumhydroxyd* erhalten:

$$^{C_6H_5N{=}N}_{C_6H_5NH{-}N}{>}C.CO_2C_2H_5 \longrightarrow C_6H_4{<}^{N{=}N}_{N{=}CH} \quad \alpha\text{-Phentriazin}$$

$$^{C_6H_5N{=}N}_{C_6H_5NH{-}N}{>}C.H \xrightarrow{O} {}^{C_6H_5N(OH):N}_{C_6H_5N{-}{-}{-}N}{>}CH \quad \text{n-Diphenyltetrazoliumhydroxyd}$$

**15. Phenylnitrosohydrazin** $C_6H_5N{<}^{NO}_{NH_2}$ oder $C_6H_5NHNHNO$, gelbbraune krystallinische Flocken, die leicht in Diazobenzolimid (S. 126) übergehen (A. **190**, 89), entsteht aus Phenylhydrazin und salpetriger Säure; durch einen Ueberschuss von salpetriger Säure wird Phenylhydrazin zu Diazobenzolnitrat oxydirt (C. 1897 I, 381; B. **33**, 1718). Das Phenylnitrosohydrazin wird durch Reduction unter Rückbildung von Phenylhydrazin gespalten; ähnlich verhalten sich die Nitrosoderivate alkylirter Phenylhydrazine: **Nitroso-α,β-diaethylphenylhydrazin** $C_6H_5N(C_2H_5)N(C_2H_5)NO$ liefert Aethylanilin und Aethyl-

hydrazin (B. **36**, 202). Dagegen werden bei der Reduction des **Nitrosoformylphenylhydrazins** $C_6H_5N(NO)NHCHO$, F. 85° u. Z., und des **Nitrosoacetylphenylhydrazins** $C_6H_5N(NO)NHCOCH_3$, F. 63° u. Z., mit Natriumamalgam und Alkohol Derivate der hypothetischen *Phenyltriazans* $C_6H_5N(NH_2)_2$ erhalten, die in Form ihrer Benzylidenverbindungen isolirt wurden: **Benzylidenformylphenyltriazan** $C_6H_5N(N:CHC_6H_5)NHCHO$, F. 183° u. Z., und **Benzylidenacetylphenyltriazan** $C_6H_5N(N:CHC_6H_5)NHCOCH_3$, F. 163° u. Z. (B. **35**, 190). **Nitrosophenylsemicarbazid** $C_6H_5N(NO)NHCONH_2$, F. 127° u. Z., aus Phenylsemicarbazid mit $NO_2Na$ und Essigsäure, zersetzt sich allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen unter Bildung von Phenylazocarbamid (S. 116); beim Kochen mit Kalilauge entsteht **Diazobenzolimid** (B. **28**, 1925).

**16a. Tetrazone,** die sich von dem hypothetischen Stickstoffwasserstoff $NH_2_N{=}N_NH_2$ ableiten, entstehen aus den asym. Alkylphenyl- oder Diphenylhydrazinen durch Oxydation mit HgO in alkoh. oder aetherischer Lösung oder mittelst verdünnter Eisenchloridlösung:

$$2C_6H_5N(CH_3).NH_2 + 2O = C_6H_5.N(CH_3).N:N.N(CH_3).C_6H_5 + 2H_2O.$$

Es sind feste Körper, die beim Schmelzen oder Kochen mit verdünnten Säuren Zersetzung erleiden. **Dimethyldiphenyltetrazon** $C_6H_5.N(CH_3)N_2.N(CH_3)C_6H_5$, F. 133°. **Diaethyldiphenyltetrazon**, F. 108° (A. **252**, 281). **Tetraphenyltetrazon** $(C_6H_5)_2N.N_2.N(C_6H_5)_2$, F. 123°, aus $\alpha$-Diphenylhydrazin, wird durch conc. Säuren blau gefärbt.

**16b. Hydrotetrazone,** die sich vom hypothetischen Stickstoffwasserstoff $NH_2.NH.NH.NH_2$ ableiten, wurden durch Oxydation von Aldehydphenylhydrazonen mit HgO oder Amylnitrit erhalten (B. **26**, R. 55; **27**, 2920), z. B. aus Benzalphenylhydrazon die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5.CH:N.NC_6H_5 \\ C_6H_5.CH:N.NC_6H_5 \end{matrix}$ **Dibenzaldiphenyldihydrotetrazon**, F. 190°; unter dem Einfluss anderer Oxydationsmittel, z. B. des Luftsauerstoffs in alkalischer Lösung werden die Aldehydrazone zu Osazonen von Diketonen, z. B. das Benzaldehydrazon zu Benzilosazon oxydirt (A. **305**, 165). Ueber eine dritte Art der Oxydation zu sog. *Dehydrobenzalphenylhydrazon* $\begin{matrix} C_6H_5C.N:NHC_6H_5 \\ C_6H_5N.N:CHC_6H_5 \end{matrix}$, F. 207°, s. C. 1897 II, 899; B. **34**, 528 u. a. O.

**17. Buzylen- oder Diazohydrazoverbindungen.** In dem **Hippurylphenylbuzylen** $C_6H_5N{=}N_NH_NHCO.CH_2NHCOC_6H_5$, F. 84°, liegt ein Hippursäure-Abkömmling des noch unbekannten Stickstoffwasserstoffs: *Buzylen* $NH{=}N_NH_NH_2$ vor (B. **26**, 1268). Es entsteht aus Hippurylhydrazin und Diazobenzolsulfat. — Von demselben Stickstoffwasserstoff leitet sich das **Diazobenzolphenylhydrazid** $C_6H_5N:N.N(C_6H_5).NH_2$, F. 71° u. Z., ab, welches 1. aus Diazobenzol und Phenylhydrazin, 2. aus Phenylhydrazin durch Oxydation mit Jodlösung (J. pr. Ch. [2] **66**, 336) erhalten worden ist. Nach der ersteren Methode sind auch eine Reihe kernsubstituirter Derivate dargestellt worden. Aehnlich wie die asym. Hydrazine zu den Tetrazonen (s. o.), so werden diese Diazophenylhydrazide durch Oxydation mit $MnO_4K$ in Körper übergeführt, die eine Kette von 8N-Atomen enthalten:

**18.** Die **Oktazone: Bisdiazobenzoldiphenyltetrazon,** *Tetraphenyloktazon* $C_6H_5N:N.N(C_6H_5)N:N.N(C_6H_5)N:NC_6H_5$, F. 51°; **Bisbromdiazobenzoldiphenyltetrazon,** F. 60°. Diese Substanzen sind sehr leicht zersetzlich und explosiv (B. **33**, 2741).

## 4. Aromatische Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Wismuth-, Bor-, Silicium- und Zinnverbindungen (vgl. Bd. I).

An die aromatischen Stickstoffverbindungen reihen sich die Phenylverbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons, Wismuths, Bors, Siliciums und Zinns. Zur Gewinnung derartiger Körper dienen in erster Linie die Chloride der genannten Elemente, die sich 1. mit Benzol in der Glühhitze unter Abspaltung von Salzsäure, 2. mit Benzol und Aluminiumchlorid, 3. mit Quecksilberdiphenyl, 4. mit Natrium und Chlorbenzol oder Brombenzol umsetzen. Sie entstehen 5. aus Legirungen der Elemente mit Alkalimetallen und Halogenbenzolen.

**Phenylphosphorverbindungen.** 1876 gelang es Michaelis durch Darstellung des Phosphenylchlorides, des Ausgangsmaterials zur Gewinnung der Phosphenylverbindungen, die experimentellen Schwierigkeiten zu überwinden, die sich der Vereinigung des Phenylrestes mit Phosphor entgegenstellten (A. **181**, 265; **293**, 193, 325; **294**, 1). Einige Phosphenylverbindungen entsprechen in der Zusammensetzung bekannten aromatischen stickstoffhaltigen Substanzen, woran die Namen der betreffenden Phosphenylverbindungen erinnern:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Anilin | $C_6H_5NH_2$ | $C_6H_5PH_2$ | Phenylphosphin |
| Nitrobenzol | $C_6H_5NO_2$ | $C_6H_5PO_2$ | Phosphinobenzol |
| Azobenzol | $C_6H_5N:NC_6H_5$ | $C_6H_5.P:PC_6H_5$ | Phosphobenzol. |

**Phenylphosphin**, *Phosphanilin* $C_6H_5PH_2$, Kp. 160°, entsteht aus Phosphenylchlorid durch Behandeln mit Jodwasserstoff und dann mit Alkohol. Es ist eine widerlich riechende Flüssigkeit. An der Luft oxydirt sich Phenylphosphin zu **Phosphenyloxyd** $C_6H_5PH_2O$, eine in Wasser lösliche krystallinische Masse. Mit HJ vereinigt sich Phenylphosphin zu **Phenylphosphoniumjodid** $C_6H_5PH_3J$, aus welchem durch Wasser wieder Phenylphosphin abgeschieden wird.

**Phosphenylchlorid** $C_6H_5PCl_2$, Kp. 225°, $D._{20}$ 1,319, bildet eine stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Es entsteht 1. beim Durchleiten von $C_6H_6$ und $PCl_3$ durch rothglühende Röhren (A. **181**, 280); beim Erhitzen 2. von Quecksilberdiphenyl mit $PCl_3$, 3. von Benzol mit $PCl_3$ und Aluminiumchlorid. Mit Hilfe der letzteren Reaction wurde der Chlorphosphinrest auch in *Dimethylanilin* (B. **21**, 1497) und in *Phenolalkylaether* eingeführt (B. **27**, 2559). Das Phosphenylchlorid verbindet sich mit Chlor, Sauerstoff und Schwefel zu **Phosphenyltetrachlorid** $C_6H_5PCl_4$, F. 73°, **Phosphenyloxychlorid** $C_6H_5PCl_2O$, Kp. 258° und **Phosphenylsulfochlorid**, $Kp._{130}$ 205°. Das Phosphenylchlorid geht mit Wasser in **phosphenylige Säure** $C_6H_5PHO.OH$, F. 70°, das Phosphenyltetrachlorid in **Phosphenylsäure** $C_6H_5PO(OH)_2$, F. 150°, über. **p-Tolylphosphorchlorür** $CH_3[4]C_6H_4PCl_2$, gibt ein Tetrachlorid, das mit Anilin **Tolyltrianilidophosphoniumchlorid** $(CH_3)[4]C_6H_4P(NHC_6H_5)_3Cl$, F. 245°, liefert; aus letzterem wird mit Natronlauge das Hydroxyd $CH_3C_6H_4P(NHC_6H_5)_3OH$, F. 240°, gewonnen (B. **28**, 2214).

**Phosphinobenzol**, *Phosphenylsreanhydrid* $C_6H_5PO_2$, F. 100°, aus Phosphenyloxychlorid und phosphenyliger Säure (B. **25**, 1747), **Phosphobenzol** $C_6H_5P:PC_6H_5$, F. 150°, aus Phosphenylchlorid und Phenylphosphin (B. **10**, 812).

**Diphenylphosphinchlorid** $(C_6H_5)_2PCl$, Kp. 320°, aus Phosphenylchlorid allein bei 280°, mit Quecksilberdiphenyl bei 220° (B. **21**, 1505). Es liefert mit Phenol: **Phenoxyldiphenylphosphin** $(C_6H_5)_2POC_6H_5$, $Kp._{62}$ 265—270°

(B. **18**, 2118), mit verd. Natronlauge: **Diphenylphosphin** $(C_6H_5)_2PH$, Kp. [illegible] und **Diphenylphosphinsäure** $(C_6H_5)_2POOH$, F. 190° (B. **15**, 801).

**Triphenylphosphin** $(C_6H_5)_3P$, F. 75°, Kp. gegen 360°, entsteht aus Brombenzol und Phosphenylchlorid oder Phosphortrichlorid mit Natrium (B. **18**, R. 562). Es vereinigt sich mit Halogenalkylen zu quaternären Phosphoniumsalzen; mit α-Halogenketonen z. B. Chloraceton $CH_3COCH_2Cl$ entstehen Verbindungen, die leicht in sog. *Phosphorketobetaïne* z. B. $(C_6H_5)_3P{<}^{CH_2}_{O\,-}{>}C{<}^{OH}_{CH_3}$ übergehen (B. **32**, 1566). Es verbindet sich ferner mit Brom zu **Triphenylphosphinbromid** $(C_6H_5)_3PBr_2$, das mit Natronlauge gekocht in **Triphenylphosphindihydroxyd** $(C_6H_5)_3P(OH)_2$ verwandelt wird; letzteres geht bei 100° in das **Triphenylphosphinoxyd** $(C_6H_5)_3PO$, F. 143°, Kp. über 360°, über.

Das Triphenylphosphinoxyd $(C_6H_5)_3PO$ ist isomer mit Phenoxyldiphenylphosphin $(C_6H_5)_2POC_6H_5$ (S. 155), beide Verbindungen liefern bei der Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck (Bd. I) auf die einfachen Molecularformeln stimmende Werthe. In dem Triphenylphosphinoxyd ist daher der Phosphor fünfwerthig, in dem Phenoxyldiphenylphosphin dreiwerthig (Michaelis und La Coste, B. **18**, 2118).

**Phenylarsenverbindungen.** Durch ähnliche Reactionen, wie sie zur Gewinnung der Phenylsubstitutionsproducte des Phosphorchlorürs angewendet wurden, hat man: **Phenylarsenchlorür** $C_6H_5AsCl_2$, **Diphenylarsenchlorür** $(C_6H_5)_2AsCl$, **Triphenylarsin** $(C_6H_5)_3As$, **Arsenobenzol** $C_6H_5As:AsC_6H_5$ dargestellt (A. **201**, 191; **207**, 195; **270**, 139; B. **19**, 1031; **25**, 1521; **27**, 263; A. **321**, 141).

**Triphenylstibin** $(C_6H_5)_3Sb$, F. 48°, entsteht durch Eintragen von Natrium in eine Lösung von Chlorbenzol und Antimonchlorür in Benzol (A. **233**, 43); es liefert beim Erhitzen mit Antimonchlorür in Xylol: **Phenylstibinchlorür**, F. 58°, Kp. 290°, von welchem aus das **Oxyd**, **Sulfid**, **Tetrachlorid** und die **Phenylstibinsäure** $C_6H_5SbO(OH)_2$ bereitet wurden (B. **31**, 2910).

**Wismuthtriphenyl** $(C_6H_5)_3Bi$, F. 78°, aus Wismuthnatrium und Brombenzol (A. **251**, 324). **Diphenylwismuthjodid** $(C_6H_5)_2BiJ$, F. 133° (B. **30**, 2843).

**Phenylborverbindungen.** Durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Borchlorid entsteht **Phenylborchlorid** $C_6H_5BCl_2$, F. 0°, Kp. 175°, und **Diphenylborchlorid** $(C_6H_5)_2BCl$, Kp. 271°; **Phenylborbromid** $C_6H_5BBr_2$, F. 33°, $Kp._{20}$ 100°, **Diphenylborbromid** $(C_6H_5)_2BBr$, F. 25° (B. **27**, 244; A. **315**, 29).

**Phenylsiliciumverbindungen.** Durch Erhitzen von Siliciumchlorid mit Quecksilberdiphenyl auf 300° entsteht **Phenylsiliciumchlorid** $C_6H_5SiCl_3$, Kp. 197° (Ladenburg, A. **173**, 151). Mit Wasser liefert es die **Silicobenzoësäure** $C_6H_5SiOOH$, F. 92°, mit Alkohol den **Orthosilicobenzoësäureester** $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$, Kp. 137°. **Siliciumphenyltriaethyl** $C_6H_5Si(C_2H_5)_3$, flüssig, Kp. 230° entsteht durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Phenylsiliciumchlorid.

**Siliciumtetraphenyl** $(C_6H_5)_4Si$, F. 228°, Kp. über 300°, wird durch Einwirkung von Natrium auf eine aetherische Lösung von Siliciumchlorid und Chlorbenzol erhalten (B. **19**, 1012). **Triphenylsilicol** $(C_6H_5)_3Si(OH)$, F. 148° (C. 1899 II, 257; 1901 I, 999).

**Phenylzinnverbindungen.** Behandelt man Zinnchlorid mit Quecksilberdiphenyl, so entsteht **Zinndiphenylchlorid** $(C_6H_5)_2SnCl_2$, F. 42° (A. **194**, 145; **282**, 328).

**Zinntetraphenyl** $(C_6H_5)_4Sn$, F. 226°, Kp. über 420°, aus Zinnnatrium und Brombenzol (B. **22**, 2917).

## 5. Phenylmetallverbindungen.

Man hat die Phenylgruppe mit Magnesium, Quecksilber und Blei vereinigt.

**Magnesiumdiphenyl** $(C_6H_5)_2Mg$, ein leichtes, weisslich gelbes Pulver, leicht löslich in einer Mischung von Benzol und Aether. Es entsteht beim Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Magnesiumpulver und etwas Essigester auf 180—185⁰ (A. **282**, 320); es entzündet sich an der Luft, Wasser zersetzt es heftig unter Bildung von $Mg(OH)_2$ und Benzol.

**Arylmagnesiumhaloïde: Phenylmagnesiumbromid** $C_6H_5MgBr$ und **Phenylmagnesiumjodid** $C_6H_5MgJ$, sowie homologe Arylmagnesiumhaloïde entstehen analog den Alkylmagnesiumhaloïden durch Einwirkung von Magnesium auf die aetherischen Lösungen der Brom- und Jodbenzole. Sie sind zu synthetischen Reactionen ebenso geeignet wie die Alkylmagnesiumhaloïde: **1.** Mit $CO_2$ vereinigen sie sich zu Salzen von aromatischen Carbonsäuren z. B. $C_6H_5COOH$. **2.** Mit COS entstehen Thiolcarbonsäuren, $C_6H_5COSH$ neben Triphenylcarbinolen $(C_6H_5)_3COH$. **3.** Triphenylcarbinol bildet sich auch aus $C_6H_5MgBr$ mit Phosgen und mit Benzoësäureester. **4.** Mit Phenylsenfölen (S. 98) entstehen Thioanilide $C_6H_5CSNHC_6H_5$. **5.** Mit Diazobenzolimid $C_6H_5N_3$ (S. 126) Diazoamidobenzol $C_6H_5N_2NHC_6H_5$. **6.** Mit Jod bildet Phenylmagnesiumbromid Jodbenzol und MgBrJ, u. a. m. (C. 1901 I, 1357; 1903 I, 568, 1403; B. **35**, 2692; **36**, 587, 910, 1007, 1588, 2116).

**Quecksilberdiphenyl** $(C_6H_5)_2Hg$, F. 120⁰, entsteht durch Behandeln einer Lösung von Brombenzol in Benzol mit flüssigem Natriumamalgam (Otto und Dreher, A. **154**, 93); Zusatz von Essigaether erleichtert die Reaction. Es krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen und ist sublimirbar. Am Licht färbt es sich gelb. Es löst sich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether und Alkohol, in Wasser ist es unlöslich. Beim Destilliren zersetzt es sich grösstentheils in Diphenyl, Benzol und Quecksilber. Durch Einwirkung von Natrium auf das Quecksilberdiphenyl in Benzollösung entsteht Na-amalgam und **Natriumphenyl** $C_6H_5Na$, ein sehr reactionsfähiger Körper (C. **1903** II, 195). Durch Säuren wird das Quecksilberdiphenyl unter Bildung von Benzol und Quecksilbersalzen zersetzt. Durch Einwirkung der Halogene entstehen Haloïdverbindungen, wie **Quecksilberphenylchlorid** $C_6H_5HgCl$, F. 250⁰, **Quecksilberphenylbromid** $C_6H_5HgBr$, F. 275⁰, **Quecksilberphenyljodid** $C_6H_5HgJ$, F. 265⁰. **Quecksilberphenyloxydhydrat** $C_6H_5HgOH$ entsteht aus dem Chlorid mit Silberoxyd und Alkohol (J. pr. Ch. [2] **1**, 186).

**Quecksilberphenylacetat** $C_6H_5Hg.O.COCH_3$ entsteht auch direkt beim Erhitzen von Benzol mit Hg-acetat auf 110—120⁰. In ähnlicher Weise lässt sich auch bei anderen aromatischen Verbindungen, wie Nitrobenzolen, Anilinen, Phenolen, Benzoësäure u. a. m., das Quecksilberatom relativ leicht an Stelle von Kern-Wasserstoffatomen einführen, so dass wie von einer Chlorirung, Nitrirung und Sulfirung auch von einer »Mercurirung« aromatischer Substanzen als einer allgemeinen Eigenschaft gesprochen werden kann. Das Quecksilber ist in diesen Verbindungen relativ fest an den Kern gebunden. Bei energischerer Einwirkung werden mehrere H-Atome ersetzt und man erhält Verbindungen wie: $C_6H_4(Hg.OCOCH_3)_2$, $C_6H_3(HgO.COCH_3)_3$, $C_6H_2(HgO.COCH_3)_4$ (B. **35**, 2032, 2853; C 1899 I, 734; 1900 I, 1097).

**Quecksilberdialphyle** A. **173**, 162; B. **14**, 2112; **17**, 2374; **20**, 1719; **22**, 1220 u. a. m.

**Bleitetraphenyl** $(C_6H_5)_4Pb$, F. 224⁰, aus Brombenzol, Bleinatrium und Essigester (B. **20**, 3331).

## 6. Sulfosäuren.

Die leichte Bildung von Sulfosäuren zeichnet die aromatischen Kohlenwasserstoffe vor den aliphatischen Verbindungen in ähnlichem Maasse aus, wie die leichte Bildung von Nitroverbindungen. Man nennt das Einführen von Sulfogruppen an Stelle aromatischer Wasserstoffatome das „*Sulfuriren*“ oder „*Sulfiren*“ einer Verbindung.

Bildungsweisen. 1. Die Sulfosäuren der Benzolkohlenwasserstoffe, wie auch anderer Benzolderivate, entstehen sehr leicht beim Mengen oder Erwärmen derselben mit conc. oder rauchender Schwefelsäure. Es gelingt auf diese Weise drei Sulfogruppen mit einem Benzolkern zu verbinden:

$$C_6H_6 + HO.SO_3H = C_6H_5SO_3H + H_2O.$$

2. Durch Einwirkung von überschüssiger Chlorsulfonsäure $Cl.SO_2OH$ entstehen unter guter Kühlung hauptsächlich Sulfosäurechloride (B. **12**, 1848; **22**, R. 739, **28**, 2172). Als Nebenproducte entstehen Sulfone (S. **165**).

3. Aus Diazoamidoverbindungen durch Kochen mit schwefliger Säure (S. 125).

4. Durch Oxydation von Thiophenolen (S. 187), eine Reaction, die beweist, dass das Schwefelatom der Sulfogruppe mit dem aromatischen Kern verbunden ist (Mercaptane Bd. I).

5. Durch Oxydation von Sulfinsäuren (S. 163).

Eigenschaften und Umwandlungen. Viele aromatische Sulfosäuren sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren schwierig. Man kann sie dann in Form ihrer Natriumsalze aus wässeriger Lösung mit Kochsalz ausscheiden: *Aussalzen* (B. **28**, 91). Im Kathodenlicht-Vacuum sind manche Sulfosäuren unzersetzt destillirbar (B. **33**, 3207). Die Leichtlöslichkeit der Sulfosäuren im Verein mit der Leichtigkeit ihrer Bildung findet eine technisch wichtige Verwendung zur Umwandlung in Wasser unlöslicher aromatischer Farbstoffe in ihre in Wasser löslichen Sulfosäuren.

1. Aus den Alkalisalzen erhält man mit $POCl_3$ und $PCl_5$, aus den Säuren mit $PCl_5$ die Chloride, aus diesen die Amide, Ester u. s. w., wie bei den Alkylsulfosäuren (Bd. I). Die Ester der Sulfosäuren setzen sich mit Alkohol bei 140—150° unter Aetherbildung um (Bd. I). Auch beim Erhitzen mit Phenolen und mit Aminen übertragen die Benzolsulfonsäureester ihre Alkylgruppen auf die ersteren, sie sind daher allgemein als Alkylirungsmittel verwendbar (A. **327**, 120). Die gut krystallisirenden, beständigen Sulfosäureamide werden häufig bereitet, um Sulfosäuren zu kennzeichnen.

2. Die freien Säuren bilden bei der trockenen Destillation Kohlenwasserstoffe, neben Sulfonen: $C_6H_5.SO_3H = C_6H_6 + SO_3$.

Leichter und glatter findet die Spaltung statt beim Erhitzen mit conc. HCl-Säure auf 150—180°; oder man destillirt das Ammoniumsalz der Sulfo-

säure oder ein Gemenge des Bleisalzes mit Chlorammonium (B. **16**, 1468). Am einfachsten wird die Spaltung durch Leiten von überhitztem Wasserdampf in die trockene Sulfosäure oder deren Lösung in concentrirter Schwefelsäure (S. 48) bewirkt (B. **19**, 92).

3. In den Sulfochloriden kann man durch $PCl_5$ die $SO_2Cl$-Gruppe durch Chlor ersetzen. Auch durch freies Chlor und Brom ist bei einigen Sulfosäuren die Sulfogruppe durch Cl oder Br verdrängt worden (B. **16**, 617).

4. Bei der Behandlung mancher Sulfosäuren mit conc. Salpetersäure ist die Sulfogruppe durch die Nitrogruppe ersetzt worden.

5. Durch Einwirkung von Natriumamid $NH_2Na$ auf benzolsulfosaure Salze entstehen Aniline (B. **19**, 903).

$$C_6H_5.SO_3Na + NH_2Na = C_6H_5.NH_2 + SO_3Na_2.$$

6. Die Sulfosäuren der Alkylbenzole, öfter in Form ihrer Sulfamide angewendet, liefern bei der Oxydation Sulfocarbonsäuren. Technisch wichtig ist die Oxydation von o-Toluolsulfamid zu dem *Sulfinid* der o-*Sulfobenzoësäure* (s. d.), genannt Saccharin.

7. Die Chloride der aromatischen Sulfosäuren gehen bei Reduction in Thiophenole über (vgl. C. 1900 I, 252):

$$C_6H_5SO_2Cl + 6H = C_6H_5SH + 2H_2O + HCl.$$

Wie die Oxydation der Thiophenole zu Sulfosäuren beweist auch diese Reaction, dass in den Sulfosäuren der Schwefel mit dem Benzolkern unmittelbar verbunden ist.

8. Durch Kochen mit wässrigen Alkalien werden die Sulfosäuren nicht zersetzt. Beim Schmelzen mit Alkalien bilden sie Phenole, eine Reaction, die zur technischen Gewinnung des Resorcins (S. 192) und anderer Phenole dient:

$$C_6H_5.SO_3K + KHO = C_6H_5.OH + SO_3K_2.$$

9. Bei der Destillation mit Cyankalium (oder trockenem gelbem Blutlaugensalz) entstehen Nitrile:

$$C_6H_5.SO_3K + CNK = C_6H_5.CN + SO_3K_2,$$

die sich zu den Carbonsäuren verseifen lassen.

10. Durch Verschmelzen mit Natriumformiat erhält man aus den sulfonsauren Alkalisalzen ebenfalls carbonsaure Salze.

Monosulfosäuren: **Benzolsulfosäure**, [*Benzensulfosäure*] $C_6H_5SO_3H$, F. 66°, Kp.$_0$ 135—137°, krystallisirt aus Wasser, in dem sie sich ungemein leicht löst, in wasserhaltigen Tafeln. **Baryumsalz** $[C_6H_5SO_3]_2Ba + H_2O$ bildet perlmutterglänzende Blättchen und ist in Alkohol schwer löslich. **Chlorid** $C_6H_5SO_2Cl$, F. 14,5°, Kp.$_{10}$ 120°, D.$_{23}$ 1,378 (B. **25**, 2257; C. 1900 I, 252). Beim Kochen mit Wasser wird es allmählich in die Säure übergeführt. **Methylester**, Kp.$_{20}$ 154° (C. 1903 I, 396). **Aethylester**, Kp.$_{15}$ 156°, aus dem Chlorid mit Aethylalkohol, zersetzt sich mit Aethylalkohol auf 150° erhitzt in Benzolsulfosäure und Aethylaether (Bd. I). **Benzolsulfamid** $C_6H_5SO_2NH_2$, F. 150°. Die Benzolsulfamide primärer Basen sind meist in Alkali löslich; das Verhalten gegen Benzolsulfochlorid kann daher zur Feststellung, ob eine Aminbase primär oder secundär ist, benutzt werden (vgl. B. **33**, 477). **Dibenzolsulfimid** $(C_6H_5SO_2)_2NH$ aus Benzolsulfamidnatrium mit Benzolsulfochlorid (C. 1901 II, 1185). **Benzolsulfonitramid** $C_6H_5SO_2NHNO_2$, aus Benzolsulfamid mit Salpeter-Schwefelsäure, zersetzt sich bei 100° in Benzolsulfosäure und

Stickoxydul. Sein **Kaliumsalz** $C_6H_5SO_2NK.NO_2$, F. 275°, geht mit E-essig und Zinkstaub reducirt in **Benzolsulfonhydrazid** $C_6H_5SO_2NHNH_2$, F. 10 u. Z., über das auch aus Benzolsulfochlorid mit Hydrazinhydrat entsteh **Benzolsulfonphenylhydrazid**, *Phenylbenzolsulfazid* vgl. S. 144. **Dibenzolsulfo-hydrazin** $(C_6H_5SO_2.NH)_2$, F. 228°. **Benzolsulfonazid** $C_6H_5SO_2.N_3$, Oel, w. im Gegensatz zu den Carbonsäureaziden beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol nicht angegriffen (J. pr. Ch. [2] **58**, 160). Mit salpetriger Säure liefert d. Sulfamid **Dibenzolsulfonhydroxylamin** $(C_6H_5SO_2)_2NOH$, das auch aus Benz-sulfinsäure mit Natriumnitrit gewonnen wird, mit Diazobenzolchlorid entsteh **Benzolsulfodiazobenzolamid** $C_6H_5SO_2NH_N{=}N.C_6H_5$, F. 101° (B. **27**, 5 **Benzsulfhydroxamsäure** $C_6H_5SO_2.NHOH$, F. 126°, aus Benzolsulfochlor und Hydroxylamin wird durch Alkali in Benzolsulfinsäure und untersalpetrige Säure gespalten (B. **29**, 1559, 2324):

$$2C_6H_5SO_2NHOH + 2KOH = 2C_6H_5SO_2K + (NOH)_2 + 2H_2O.$$

Mit Aldehyden setzt sich die Benzsulfhydroxamsäure zu Benzolsulfinsäuren und Carbonhydroxamsäuren um (C. 1901 II, 99).

**Toluolsulfosäuren.** Beim Sulfuriren von Toluol entstehen hauptsächlich o- und p-Säure. Die o-Toluolsulfosäure kann man aus p-Tolylhydrazin-o-sulfo-säure frei von p-Säure erhalten. Die m-Sulfosäure wird aus p-Toluidin-m-sulfo-säure gewonnen. **o-Toluolsulfochlorid**, flüssig, entsteht auch aus o-Toluol-sulfinsäure mit Chlor (C. 1901 II, 961). **o-Toluolsulfamid**, F. 155°. **m-Toluol-sulfosäure** $CH_3[1]C_6H_4[3]SO_3H + H_2O$, Chlorid flüssig. Amid, F. 10 **p-Toluolsulfosäure** $CH_3[1]C_6H_4[4]SO_3H + 4H_2O$, F. 35° (wasserfrei), Kp.0 14 (B. **33**, 3209), Chlorid, F. 69°, Kp.15 145°, Bromid, F. 96°, Jodid, F. 84°, Amid, F. 137°, Methylester, F. 28°, Aethylester, F. 33° (A. **327**, 121 **Ditoluolsulfhydroxamsäure** $(C_7H_7.SO_2)_2NOH$, F. 148° u. Z., aus Toluolsulfin-säure mit Natriumnitrit, gibt mit einem weiteren Molecül Sulfinsäure: **Tritoluol-sulfonamid** $(C_7H_7.SO_2)_3N$, F. 190° (J. pr. Ch. [2] **54**, 95; C. 1901 I, 455). Weitere Derivate der p-Toluolsulfonsäure s. B. **34**, 2996.

**Xylolsulfosäuren.** **1,2-Xylol-4-sulfosäure**, Chlorid, F. 51°, Amid, F. 144°, **1,3-Xylol-4-sulfosäure**, Chlorid, F. 34°, Amid, F. 137°. **1,3-Xylol-2-sulfosäure**, Amid, F. 95°. **1,4-Xylol-3-sulfosäure**, F. 48°, Kp.0 149°, Chlorid F. 25°, Amid, F. 247°, entstehen aus den Xylolen beim Sulfuriren.

**[1,2,4]-Pseudocumol-5-sulfosäure** $(CH_3)_3C_6H_2SO_3H + 2H_2O$, F. 111°. Chlorid, F. 61°, Amid, F. 181°. **Mesitylensulfosäure** $C_9H_{11}SO_3H + 2H_2O$, F. 77°, Chlorid, F. 57°, Amid, F. 141°.

Polysulfosäuren: **Benzoldisulfosäuren** $C_6H_4(SO_3H)_2$. Beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure auf 200° entsteht hauptsächlich Meta- und daneben Parabenzoldisulfosäure. Durch längeres Erhitzen geht die Metasäure in die Parasäure über (B. **9**, 550). Die Metadisulfosäure entsteht auch aus Disulfanilsäure (S. 161) mittelst der Diazoverbindung.

Die Orthobenzoldisulfosäure ist aus Metaamidobenzolsulfosäure durch weitere Sulfurirung und Ersetzung der $NH_2$-Gruppe durch Wasserstoff erhalten worden:

| | Ortho | Meta | Para |
|---|---|---|---|
| $C_6H_4(SO_2Cl)_2$ | F. 105° | F. 63° | F. 132° |
| $C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$ | » 233° | » 228° | » 288°. |

Durch Destillation mit Cyankalium oder Blutlaugensalz bilden die Disulfosäuren die entsprechenden *Dicyanide* $C_6H_4(CN)_2$, die Nitrile der drei Phtalsäuren. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sowohl die Meta- als auch die Parasäure

*Resorcin* oder Metadioxybenzol (S. 192); bei niedrigerer Temperatur entsteht aus beiden zuerst Metaphenolsulfosäure $C_6H_4(OH)(SO_3H)$.

[1,3,6]-**Benzoltrisulfosäure** $C_6H_3(SO_3H)_3,3H_2O$ entsteht leicht durch Erhitzen von m-benzoldisulfosaurem Kalium mit gew. Schwefelsäure (B. **21**, R. 49). Ihr Chlorid schmilzt bei 184°, ihr Amid bei 306°. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht aus der Säure *Phloroglucin* $C_6H_3(OH)_3$ oder 1,3,5-Trioxybenzol (S. 197); beim Erhitzen mit Cyankalium entsteht das Trinitril, das durch Verseifen *Trimesinsäure* $C_6H_3(CO_2H)_3$ bildet.

**Toluoldisulfosäuren.** Alle sechs möglichen Isomeren sind bekannt (B. **20**, 350; **29**, R. 868). **Xyloldisulfosäuren** (B. **25**, R. 790).

**Chlor-, Brom-, Jod-, Jodoso-, Nitro-, Nitroso-, Amidobenzolsulfosäuren.** Die Chlor-, Brom- und Jod-benzolsulfosäuren werden aus den drei Amidobenzolsulfosäuren mit Hilfe der Diazoreactionen dargestellt (B. **28**, 90). Beim Sulfuriren von Chlor- und Brombenzol- entstehen hauptsächlich p-Verbindungen. Beim Nitriren von Benzolsulfosäure und beim Sulfuriren von Nitrobenzol entstehen die drei isomeren Nitrobenzolsulfosäuren, vorwiegend die m-Verbindungen (A. **177**, 60), o- und p-Nitrobenzolsulfosäure werden besser durch Oxydation der entsprechenden, aus den Nitrochlorbenzolen gewonnenen Nitrobenzoldisulfide $(NO_2C_6H_4S)_2$ mit rauch. Salpetersäure gewonnen (B. **35**, 651; C. **1903** I, 508).

Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die Schmelzpunkte der Chloride und Amide der Säuren:

| | Ortho | | Meta | | Para | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Chlorid | Amid | Chlorid | Amid | Chlorid | Amid |
| Chlorsulfo- | 28° | 188° | Oel | 148° | 53° | 143° |
| Bromsulfo- | 51° | 186° | Oel | 154° | 75° | 166° |
| Jodsulfo- | 51° | 170° | 23° | 152° | 84° | 183° |
| Nitrosulfo | 67° | 186° | 60° | 161° | 80° | 178° |

Aus dem **o-Jodidchloridbenzolsulfochlorid** $JCl_2[2]C_6H_4[1]SO_2Cl$, F. 60°, wurde mit Natronlauge die **Jodosobenzolsulfosäure** erhalten (B. **28**, 95).

**m-Nitrosobenzolsulfosäure** (B. **25**, 75).

**Amidobenzolsulfosäuren.** Die drei Amidobenzolsulfosäuren entstehen durch Reduction der drei Nitrobenzolsulfosäuren. Beim Sulfuriren von Anilin bei 180° mit rauchender Schwefelsäure (8—10 pct. $SO_3$) wird hauptsächlich die p-Verbindung erhalten, die farbstofftechnisch wichtige **Sulfanilsäure** die Gerhardt 1845 entdeckte. Die zweite Sulfogruppe tritt in o-Stellung unter Bildung von 1-Anilin-2,4-disulfosäure oder Disulfanilsäure; eine Trisulfosäure wird nicht gebildet (B. **28**, 2143). Wie das *Glycocoll* und das *Taurin* (s. Bd. I) können auch die Amidobenzol-

sulfosäuren als cyclische Ammoniumsalze aufgefasst werden:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup SO_2O \\ \diagdown NH_3 \end{matrix}.$$

Alle drei Amidobenzolsulfosäuren sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol und Aether aber unlöslich. *Orthosäure* **krystallisirt entweder** wasserfrei in Rhomboëdern oder mit $^1/_2 H_2O$ in vierseitigen **Prismen, die nicht** verwittern, wird am besten aus der o-Nitrobenzolsulfonsäure **oder aus p-Brom**anilin-o-sulfonsäure durch Reduction gewonnen (B. **28**, R. **751**; **29**, 1075. C. 1903 I, 508). Die *Metasäure*, auch Metanilsäure **genannt, ebenfalls für** die Farbstofftechnik von Bedeutung, krystallisirt in feinen **Nadeln, oder mit** $1^1/_2 H_2O$ in verwitternden Prismen. Die p-**Sulfanilsäure krystallisirt mit** $2H_2O$ in rhombischen Tafeln, die an der Luft verwittern, sie löst sich in 112 Th. Wasser von 15⁰ (B. **14**, 1933). Bei der Oxydation mit $MnO_2$ und Schwefelsäure oder mit Chromsäure entsteht Chinon. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie Anilin und nicht Amidophenol. Im Gegensatz zu den Isomeren wird sie durch Bromwasser glatt in Tribromanilin übergeführt (B. **29**, R. **309**).

Die Natriumsalze der Amidobenzolsulfosäuren bilden mit Essigsäureanhydrid Acetylderivate (B. **17**, 708), während die freien Säuren dazu nicht im Stande sind. Diese Thatsache befürwortet die Ammoniumsalzformel für die freien Säuren.

**Diazobenzolsulfosäureanhydride**, *cyclische Diazide*. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die 3 Amidobenzolsulfosäuren entstehen die Anhydride der **Diazobenzolsulfosäuren** (vgl. C. 1898 II, 293):

$$C_6H_4 <^{SO_2OH}_{N_2\,OH} \qquad\qquad C_6H_4 <^{SO_2}_{N_2} > O$$

Diazobenzolsulfosäure  Anhydrid.

Die Sulfosäurehydrate sind nur in Form ihrer Salze bekannt. Die **Di-kalium- und Di-natriumsalze** der o- und p-Diazobenzolsulfosäure $C_6H_4(SO_3Me)(N_2OMe)$ existiren in je 2 Formen, von denen die einen der normalen, die anderen der Isodiazoreihe (vgl. S. 112) angehören; die Isosalze entstehen aus den normalen durch Erwärmen, sie spalten weniger leicht Stickstoff ab und kuppeln nicht oder nur schwierig (B. **29**, 1059, 1388). **Primäres isodiazosulfonsaures Kalium** $C_6H_4(SO_3K)N_2OH + H_2O$ wird aus dem entsprechenden Dikaliumsalz mit Essigsäure erhalten (B. **28**, 1386). Es ist bemerkenswerth, dass, während sonst von den Benzolbiderivaten fast nur die Orthoverbindungen innere Anhydride geben alle drei *isomeren Diazosulfosäuren zur Anhydridbildung befähigt* sind. Sie zeigen die Reactionen der Diazosalze. Das **Diazid der Sulfanilsäure**, p-*Diazobenzolsulfosäure* bildet weisse, schwer lösliche Nadeln; obgleich für einen Diazokörper relativ beständig, explodirt es doch bisweilen spontan (B. **34**, 11). Es liefert beim Erhitzen mit Alkohol *Benzolsulfosäure*; mit Wasser p-*Phenolsulfosäure*, mit Kaliumsulfid das Dikaliumsalz der p-*Thiophenolsulfosäure*.

**Amidoazobenzolsulfosäuren.** Die Diazide der Sulfanilsäure und der Metanilsäure dienen zur Darstellung **sulfurirter Azofarbstoffe**: Die erste Gruppe dieser grossen Farbstoffklasse wurde früher (S. 131) bereits besprochen. es sind die Amidoazoverbindungen, die in Wasser schwer oder unlöslich sind. Führt man in die Amidoazoverbindungen Sulfogruppen ein, so wächst mit der Zahl der Sulfogruppen im Allgemeinen die Löslichkeit. Die Alkalisalze der Amidoazobenzolsulfosäuren bilden in Wasser lösliche Farbstoffe. Anderen Gruppen der Azofarbstoffe werden wir bei den Phenolen begegnen: *Oxyazoverbindungen*. Besonders wichtig sind die *Naphtalin-azoverbindungen* und die sog. *Benzidinfarbstoffe*, in denen der Diphenylrest enthalten ist.

Man bezeichnet die Azofarbstoffe meist mit willkürlichen Namen, unter Beifügung der Buchstaben G oder Y (gelb, yellow), O (orange) und R (roth), deren Anzahl annähernd die Intensität der Färbung ausdrückt. Sie färben Wolle und Seide direct, Baumwolle aber meist nur mittelst Beizen seifenecht (S. 131).

Bildungsweisen. 1. Man sulfurirt Amidoazoverbindungen. 2. Man combinirt Diazide von Sulfosäuren mit Basen.

Bei der Sulfurirung des Amidoazobenzols entsteht ein Gemenge von Amidoazobenzolmono- und -disulfosäure, das im Handel als »*Säuregelb* oder *Echtgelb*« bezeichnet wird: $SO_3H[4]C_6H_4[1]N{=}N[1']C_6H_4[4']NH_2$ und $SO_3H[4]C_6H_4[1]N{=}N[1']C_6H_3[4']NH_2[3']SO_3H$ (B. **22**, 847). Als Amidoverbindungen sind die Sulfosäuren selbst wieder der Diazotirung und Combination fähig, wodurch einige werthvolle Disazofarbstoffe erhalten wurden (vgl. *Biebricher Scharlach*). Amidoazobenzoltrisulfosäure s. B. **33**, 1366.

Durch Combination des Diazids der Sulfanilsäure mit Dimethylanilin, Diphenylamin, und des Diazids der Metanilsäure mit Diphenylamin wurden die folgenden Azofarbstoffe erhalten:

[4']-**Dimethylamidoazobenzol-[4]-sulfosäure** $SO_3H[4]C_6H_4[1]N{=}N[1]C_6H_4[4']N(CH_3)_2$, F. 115°, goldgelbe Blättchen (B. **10**, 528; **12**, 1490). Ihr Natronsalz führt als Farbstoff die Namen *Tropaeolin* O, *Orange* III *und Helianthin*. Dasselbe dient als empfindlicher Indicator in der Alkalimetrie; durch Mineralsäuren wird die alkalische gelbe Lösung in rosa übergeführt, wobei $CO_2$, $H_2S$ und Essigsäure in der Kälte nicht einwirken (Ch. Z. **6**, 1249; B. **18**, 3290). Durch Reduction zerfällt das Helianthin in Sulfanilsäure und p-Amidodimethylanilin (S. 105).

[4']-**Phenylamido-azobenzol-[4]-sulfosäure** $SO_3H[4]C_6H_4[1]N{=}N[1]C_6H_4[4']NHC_6H_5$. Ihr Natronsalz erzeugt auf Wolle und Seide ein schönes Orange und führt als Farbstoff die Namen *Tropaeolin* OO, *Orange* IV. Verwendung in der Alkalimetrie s. B. **16**, 1989. Durch Reduction zerfällt es in Sulfanilsäure und p-Amidodiphenylamin.

[4']-**Phenylamido-azobenzol-[3]-sulfosäure** entsteht aus Metanilsäure und führt den Namen *Metanilgelb*.

**Phenylhydrazinsulfosäuren** entstehen durch Reduction der Diazide von Anilinsulfosäuren mit Natriumsulfit oder Zinnchlorür (B. **22**, R. 216) und durch directe Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Phenylhydrazine (B. **18**, 3172). **Phenylhydrazin-p-sulfosäure** $C_6H_4(N_2H_3)SO_3H$ bildet in Wasser schwer lösliche Krystalle und dient zur Darstellung von *Tartrazin* (Bd.I.), dem folgende Constitution zukommt:

$$CO_2NaC-\overset{\displaystyle N-NHC_6H_4SO_3Na}{\overset{\|}{C}}-CO \quad \underset{N\text{———}NC_6H_4SO_3Na.}{}$$

**Hydrazobenzol-m-disulfosäure** $SO_3H[3]C_6H_4[1]NH{-}NH[1]C_6H_4[3']SO_3H$ ist durch Reduction von m-Nitrobenzolsulfosäure erhalten worden und wird durch Salzsäure in Benzidindisulfosäure umgewandelt (B. **21**, R. 323; **23**, 1053).

**Sulfinsäuren.** Bildungsweisen: 1. Durch Einwirkung von Zinkstaub auf die aetherische Lösung der Sulfosäurechloride; 2. aus Sulfosäurechloriden und Thiophenolsalzen:

$$C_6H_5SO_2Cl + 2C_6H_5SNa = C_6H_5.SO_2Na + NaCl + (C_6H_5S)_2;$$

3. In glatter Reaction entstehen Sulfinsäuren durch Einwirkung von Cu-Pulver auf mit $SO_2$ gesättigte Diazoniumsalzlösungen (S. 119 u B. **32**, 1136):

$$C_6H_5N_2.SO_4H + SO_2 + Cu = C_6H_5.SO_2H + N_2 + SO_4Cu.$$

4. Aus $SO_2$ und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. **20**, 195 5. aus Sulfonen mit Natrium (B. **26**, 2813). 6. Durch Zersetzung der Benzsulfhydroxamsäuren (S. 160)

Verhalten. Die Sulfinsäuren sind wenig beständig und zerfallen beim Erhitzen mit Wasser in Sulfosäure und die sog. Disulfoxyde (s. u.). An der Luft und durch Oxydationsmittel, namentlich $BaO_2$ oder $MnO_4K$, werden sie zu Sulfosäuren oxydirt. Durch Reduction, Zinkstaub und Schwefelsäure werden die Sulfinsäuren in Thiophenole (S. 187) umgewandelt. Mit Schwefel verbinden sich ihre Salze zu thiosulfosauren Salzen. Beim Schmelzen mit Alkalien zerfallen sie in Benzole und Alkalisulfite. Mit Chinon verbindet sich Benzolsulfinsäure zu as-p-*Dioxydiphenylsulfon* $(HO)_2[2.5]C_6H_3[1]SO_2C_6H_5$ (B. **27**, 3259); ebenso reagirt die Benzolsulfinsäure mit einer Reihe anderer Substanzen welche chinoïde Bindungen enthalten (vgl. B. **29**, 2019). Auch mit o- und p-Dioxybenzolen (S. **190**, 194) reagirt die Benzolsulfinsäure unter Bildung von Dioxydiphenylsulfonen, während Phenol u. a. Oxydiphenylsulfid $HOC_6H_4SC_6H_5$ und ebenso Anilinchlorhydrat Amidodiphenylsulfid $H_2NC_6H_4SC_6H_5$ liefern (B. **36**, 107).

Die Alkalisalze der Sulfinsäuren bilden mit Jodalkylen gemischte Sulfone (S 165), mit Chlorkohlensäureestern die wahren Sulfinsäureester (B. **28**, 308, 430):

$$C_6H_5SO_2Na + ClCO_2C_2H_5 = C_6H_5SOO.C_2H_5 + NaCl + CO_2.$$

**Benzolsulfinsäure** $C_6H_5SO\ OH$, F. 83°. **Zinksalz** $(C_6H_5SO_2)_2Zn + 2H_2O$. **Aethylester**, $D._{20}$ 1,141, zersetzt sich beim Erhitzen.

o- und **p-Toluolsulfinsäure** $C_6H_4(CH_3)SOOH$ F. 80° und 85° (vgl. J. pr. Ch. [2] **54**, 517; **56**, 213). Weitere Homologe s. B. **32**, **1140**. **Dimethyl-** und **Diaethylanilinsulfinsäure** $R_2NC_6H_4SO_2H$ bilden sich aus den Einwirkungsproducten von Thionylchlorür auf Dimethyl- und Diaethylanilin (A. **310** 137). **Benzoldisulfinsäure** $C_6H_4(SO_2H)_2$ s. B. **35**, 2168; **36**, 189.

**Benzolthiosulfosäure**: Ihre Salze entstehen aus Benzolsulfochlorid mit Schwefelalkalien und aus benzolsulfinsauren Salzen mit Schwefel (B. **25**. 1477); mit organischen Basen bilden die Thiosulfosäuren häufig gut krystallisirende Salze (C. 1900 I, 611).

**Disulfoxyde** oder **Ester der Thiosulfosäuren.** Alkylester und Alkylenester der Benzolthiosulfosäure entstehen aus dem Kaliumsalz mit den entsprechenden Bromiden (B. **25**, 1477). **Phenylthiosulfonacetessigester** $C_6H_5SO_2S.CH(COCH_3)COOC_2H_5$, F. 56°, aus Chloracetessigester und benzolthiosulfosaurem Kali (C. 1900 II, 178).

Die Phenylester der Thiosulfosäuren werden erhalten **1.** bei der Oxydation von Thiophenolen mit Salpetersäure, 2. beim Erhitzen von Sulfinsäuren mit Wasser auf 130°. **Benzoldisulfoxyd** $C_6H_5SO_2SC_6H_5$, F. 45°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich leicht (B. **20**, 2090).

**Sulfobenzolsulfid** $(C_6H_5SO_2)_2S$, F. 133°, **Sulfobenzoldisulfid** $(C_6H_5SO_2)_2S_2$, F. 76°, **Sulfobenzoltrisulfid** $(C_6H_5SO_2)_2S_3$, F. 103°. Derartige Polythionverbindungen entstehen durch Einwirkung von Jod oder Chlor auf Benzolthiosulfonate sowie aus benzolsulfinsauren oder benzolthiosulfosauren Salzen mit Schwefelchloriden (B. **24**, 1141; J. pr. Ch. [2] **60**, 113).

**Disulfone**, wie **Phenyltolyldisulfon** $C_6H_5SO_2.SO_2C_6H_4.CH_3$, F. 166°. **Ditolyldisulfon** $CH_3C_6H_4SO_2.SO_2C_6H_4CH_3$, F. 212° u. Z., entstehen durch Umsetzung von sulfinsauren Salzen mit Sulfochloriden (C. 1899 II, 719).

**Diphenylsulfoxyd**, *Thionylbenzol* $(C_6H_5)_2SO$, F. 70°, aus $SO_2$ oder $SOCl_2$, Benzol und Aluminiumchlorid (B. **20**, 195; **27**, 2547). Durch $MnO_4K$

wird es in Diphenylsulfon verwandelt. **Diphenylselenoxyd** $(C_6H_5)_2SeO$ wird durch Oxydation von Diphenylselenid (s. d.) oder aus dem Dibromid des letzteren gewonnen (B. **29**, 424).

**Sulfone.** Die Alkylarylsulfone sind isomer mit den Alkylsulfinsäureestern. Sie entstehen auch aus den Natriumsalzen der Sulfinsäuren und Alkylhaloïden. Die rein aromatischen Sulfone bilden sich 1. durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid oder Chlorsulfonsäure auf Benzole neben Sulfosäuren:

$$2C_6H_6 + SO_3 = (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O;$$

2. durch Destillation der Sulfosäuren neben den Kohlenwasserstoffen; 3. durch Oxydation von Sulfiden; 4. aus Benzolen und Benzolsulfosäuren durch Erhitzen mit $P_2O_5$; 5. bei der Einwirkung von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid auf ein Sulfosäurechlorid, gemengt mit einem Benzolkohlenwasserstoff:

$$C_6H_5SO_2Cl + C_6H_5CH_3 \rightarrow \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3[1]C_6H_4[4] \end{matrix}\right\} SO_2 \leftarrow C_6H_6 + CH_3[1]C_6H_4[4]SO_2Cl.$$

Man erhält aus Benzolsulfosäurechlorid und Toluol, sowie aus p-Toluolsulfosäurechlorid und Benzol dasselbe Phenyl-p-tolylsulfon, wodurch *die Bindung der beiden Gruppen an Schwefel* erwiesen wird (B. **11**, 2181).

6. Nitrosubstituirte Sulfone bilden sich leicht aus o- und p-Chlornitrobenzolen mit sulfinsauren Salzen (B. **34**, 1150).

7. Oxy- und Amidosubstituirte Sulfone erhält man durch Vereinigung von Sulfinsäuren mit Chinon- und Chinonimidderivaten etc. (S. 164).

**Phenylaethylsulfon** $C_6H_5SO_2C_2H_5$, F. 42°, Kp. über 300°. **Phenylsulfonaethylalkohol** $C_6H_5SO_2CH_2CH_2OH$, Syrup, aus Aethylenchlorhydrin und benzolsulfinsaurem Natrium und aus **Aethylendiphenyldisulfon** $C_6H_5SO_2.CH_2.CH_2.SO_2C_6H_5$, F. 180°, durch conc. Natronlauge. Der Phenylsulfonaethylalkohol ergibt bei der Oxydation **Phenylsulfonessigsäure** $C_6H_5SO_2CH_2CO_2H$, F. 112°, die durch Kalilauge in $CO_2$ und **Phenylmethylsulfon** $C_6H_5SO_2CH_3$, F. 88°, gespalten wird. Der Wasserstoff der $CH_2$-Gruppe in den Estern der Phenylsulfonessigsäure ist durch Natrium, und dieses durch Alkyle ersetzbar (B. **22**, 1447; **23**, 1647; J. pr. Ch. [2] **60**, 96). **Phenylallylsulfon** $C_6H_5SO_2.C_3H_5$, Oel (A. **283**, 185). Auch die $\alpha$- und $\beta$-**Phenylsulfonpropionsäure**, F. 115° und F. 123°, (B. **21**, 89) und zahlreiche andere gemischte fettaromatische Sulfone verschiedenster Art sind dargestellt worden (vergl. J. pr. Ch. [2] **66**, 130 u. a. O.).

**Diphenylsulfon**, *Benzolsulfon, Sulfobenzid*, $(C_6H_5)_2SO_2$, F. 128°, Kp. 276°, entsteht bei der Destillation von Benzolsulfosäure und durch Oxydation von *Diphenylsulfid* $(C_6H_5)_2S$ (S. 188) und *Diphenylsulfoxyd* (s. o.); ferner aus Benzolsulfochlorid $C_6H_5SO_2Cl$ und Quecksilberdiphenyl, sowie aus Benzol und Benzolsulfochlorid oder Sulfurylchlorid mit Aluminiumchlorid (B. **26**, 2940). Man gewinnt es durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure oder von $SO_3$ auf Benzol. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird es in Benzolsulfosäure übergeführt. Beim Erhitzen mit $PCl_5$ oder im Chlorstrom zerfällt es in Chlorbenzol und Benzolsulfochlorid. Mit Schwefel oder Selen liefert das Diphenylsulfon: *Diphenylsulfid* und *Diphenylselenid* (B. **27**, 1761). Durch Einwirkung von Natrium geht es in benzolsulfinsaures Natrium und Diphenyl über (B. **26**, 2813). o- und p- **Nitrodiphenylsulfon** $NO_2C_6H_4SO_2C_6H_5$, F. 147° und 143°, 2,4,6-**Trinitrodiphenylsulfon** $(NO_2)_3C_6H_2SO_2C_6H_5$, F. 233°, entstehen aus o- und p-Nitrochlorbenzol bez. Pikrylchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium (s. o.).

**Diphenylselenon** $(C_6H_5)_2SeO_2$, F. 155°, Kp. 271°, erhält man durch Oxydation von Diphenylselenoxyd mit Kaliumpermanganat (B. **29**, 424).

# 7. Phenole.

Die Phenole leiten sich von den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Ersatz von Wasserstoff des Benzolrestes durch Hydroxyl ab. Je nach der Zahl der eingetretenen Hydroxylgruppen unterscheidet man, wie bei den Alkoholen, ein-, zwei- und mehrwerthige Phenole. Die sechs Wasserstoffatome des Benzols können sämmtlich durch Hydroxylgruppen vertreten werden.

Die Phenole entsprechen den tertiären Alkoholen, indem sie durch Oxydation weder Säuren noch Ketone von demselben Kohlenstoffgehalt zu bilden vermögen. Ihr von den Alkoholen abweichender Character wird durch die negative Natur der Phenylgruppe bedingt und wird verstärkt durch den Eintritt negativer Gruppen in den Benzolkern (s. Pikrinsäure S. 179 und C. 1903 I, 326; II, 717). Im Gegensatz zu den Phenolen nähern sich die aromatischen Alkohole, bei denen Wasserstoff einer aliphatischen Seitenkette durch Hydroxyl ersetzt ist, in ihrem Verhalten den aliphatischen Alkoholen.

Von den Phenolen sind verschiedene Vertreter im Pflanzenreich aufgefunden worden.

Verschiedene Phenole finden sich fertig gebildet als Phenolschwefelsäuren im Harn von Säugethieren. Im Säugethierorganismus werden manche aromatische Verbindungen zu Phenolen oxydirt: Benzol zu Phenol, Brombenzol zu Bromphenol, Anilin zu Amidophenol, Phenol zu Hydrochinon. Auch bei der Fäulniss von Eiweiss ist das Auftreten von Phenolen festgestellt worden.

Ferner treten Phenole bei der trockenen Destillation von Holz, besonders Buchenholz, Torf, Braunkohlen (B. **26**, R. 151) und Steinkohlen auf.

Dem Theer entzieht man die Phenole durch Schütteln mit Alkalilauge, in der sie sich auflösen. Aus der Lösung werden die Phenole mit Säuren abgeschieden und durch Destillation gereinigt.

## Einwerthige Phenole.

Ausser den erwähnten Bildungsweisen der Phenole sind die folgenden bemerkenswerth:

1. Zersetzung der Diazoverbindungen, namentlich der Sulfate, durch Kochen mit Wasser (S. 119).

2. Schmelzen der Sulfosäuren mit Kali- oder Natronhydrat, eine Reaction, die 1867 Kekulé, Würtz und Dusart unabhängig voneinander auffanden:

$$C_6H_5SO_3K + KOH = C_6H_5.OH + SO_3K_2.$$

Sie dient, um in der Technik Phenole aus Sulfosäuren zu bereiten und wird in eisernen Kesseln ausgeführt. Im Laboratorium schmelzt man in einer Silber- oder Nickelschale, löst die Schmelze, übersättigt die Lösung mit Säure und schüttelt das Phenol mit Aether aus.

In den halogen-substituirten Sulfosäuren oder Phenolen werden beim Schmelzen mit Alkalien auch die Halogene durch Hydroxyle ersetzt, unter Bildung mehrwerthiger Phenole. Zuweilen wird indessen die Sulfogruppe, unter Abspaltung als Sulfat, durch Wasserstoff ersetzt; so gibt Kresolsulfosäure: Kresol.

3. Die halogen-substituirten Benzole reagiren nicht mit Alkalilaugen; wenn aber zugleich Nitrogruppen vorhanden sind, so werden die Halogene schon beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien ersetzt und zwar um so leichter, je mehr Nitrogruppen vorhanden sind (S. 67), sie nähern sich dann im Verhalten den Säurechloriden:

$$\underset{\text{Pikrylchlorid}}{C_6H_2(NO_2)_3Cl} + H_2O = \underset{\text{Pikrinsäure.}}{C_6H_2(NO_2)_3OH} + HCl$$

4. Auch die Amidogruppe wird in den Nitroamidokörpern durch Kochen mit wässerigen Alkalien durch Hydroxyl ersetzt; Ortho- und Paranitranilin $C_6H_4(NO_2).NH_2$ (nicht aber Meta-) geben die entsprechenden Nitrophenole. In gleicher Weise reagiren auch Orthodinitroproducte (S. 66).

5. In geringer Menge entsteht Phenol aus Benzol durch Einwirkung von Ozon, von Wasserstoffhyperoxyd, ferner beim Schütteln mit Natronlauge und Luft (B. **14**, 1144), sowie durch Uebertragung von Sauerstoff auf Benzol mittelst Aluminiumchlorid.

6. Durch Abbau aus den Phenolcarbonsäuren bei der trockenen Destillation ihrer Salze mit Kalk.

Durch Aufbau, indem man 7. durch Erhitzen der Phenole mit Fettalkoholen und Chlorzink auf 200° am Benzolrest stehende Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt (B. **14**, 1842; **17**, 669; **27**, 1614; **28**, 407):

$$C_6H_5OH + (CH_3)_2CH.CH_2OH = (CH_3)_3C.[4]C_6H_4[1]OH + H_2O.$$

Zugleich entstehen hierbei Alkylaether der Phenole; mit Methylalkohol entsteht nur Phenylmethylaether $C_6H_5.O.CH_3$. Aehnlich wie $ZnCl_2$ wirken condensirend auch $MgCl_2$ (B. **16**, 792) und primäre Alkalisulfate (B. **16**, 2541).

8. Phenole addiren unter dem Einfluss conc. Schwefelsäure ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Isoamylen, und geben Alkylphenole (B. **25**, 2649).

9. Die Einführung von Alkylgruppen in den Kern der Phenole mittelst der Aluminium- oder Eisenchloridreaction (S. 45, 46) verläuft im allgemeinen nicht glatt (vergl. indessen B. **32**, 2424); besser eignen sich hierzu die Phenolaether. Ueber Aethylirung des Phenols mittelst Aether und Aluminiumchlorid s. B. **32**, 2391.

Verhalten: Ersatz der Wasserstoffatome. 1. Der an die Säuren erinnernde Character der Phenole äussert sich in der Leichtigkeit, mit der sie Salze bilden, namentlich mit Alkalien. 2. Auch durch Alkoholradicale und 3. durch Säureradicale wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe leicht ersetzt. 4. Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe an Stelle eines aromatischen

Wasserstoffatoms erleichtert die Substitution anderer Wasserstoffatome durch Chlor, Brom und die Nitrogruppe.

5. Mit Diazoverbindungen vereinigen sich die Phenole zu Azo- und Disazofarbstoffen: Oxyazoverbindungen (S. 185).

6. Farbreactionen der Phenole: Fügt man zu der Lösung von Kaliumnitrit (6 pct.) in conc. Schwefelsäure Phenole (ein- oder mehrwerthige), so entstehen intensive Färbungen; mit gew. Phenol eine braune, dann grüne und zuletzt königsblaue Färbung (Reaction von Liebermann) (B. **17**, 1875). Es entstehen hierbei Farbstoffe, deren Natur noch nicht sichergestellt ist und welche als Dichroïne bezeichnet worden sind (B. **21**, 249). Aehnliche Färbungen geben die Phenole bei Gegenwart von $SO_4H_2$ auch mit Diazokörpern und Nitrosokörpern. Durch Eisenchlorid werden die Lösungen der meisten Phenole in verschiedener Weise gefärbt. Durch Quecksilbernitrat, das etwas salpetrige Säure enthält, werden die meisten Phenolverbindungen roth gefärbt Reaction von Plugge (B. **23**, R. 202).

Ersatz der Hydroxylgruppe. 7. Beim Erhitzen mit Zinkstaub gehen die Phenole in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe über. 8. Phosphorpentachlorid ersetzt den Sauerstoff der einfachen Phenole nicht leicht durch Chlor. Aus Phenol ist die Verbindung $C_6H_5OPCl_4$ (S. 175) erhalten worden. Leichter wirkt Phosphorpentachlorid auf die Nitrophenole ein unter Bildung von Nitrochlorbenzolen.

9. Schwefelphosphor führt die Phenole in Thiophenole über. **10 a)** Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak wird die OH-Gruppe durch die $NH_2$-Gruppe ersetzt, es entsteht Anilin (S. 74). 10b) Aus den Alkylaethern der Nitrophenole entstehen durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak ebenfalls Amidoverbindungen, wie in den Säureestern die OR-Gruppe durch die $NH_2$-Gruppe ersetzt wird.

11. Die Oxydation der Alkylreste homologer Phenole siehe bei diesen S. **170**.

Kernsynthesen. 1. Ueber Ersatz der aromatischen Wasserstoffatome der Phenole durch Alkylgruppen vgl. Bildungsweisen 7. 8. und 9. (S. 167).

2. Die Alkalisalze der Phenole gehen mit $CO_2$ bei hoher Temperatur in die Alkalisalze von Oxysäuren, *Phenolcarbonsäuren* über (vgl. Salicylsäure).

3. Mit Tetrachlorkohlenstoff und Aetznatron bilden die Phenole ebenfalls *Phenolcarbonsäuren.* 4. Mit Chloroform und Aetznatron bilden die Phenole Oxyaldehyde oder *Phenolaldehyde* (s. Salicylaldehyd).

5. Mit Formaldehyd condensiren sie sich zu *Phenolalkoholen*, s. Saligenin. 6. Beim Erhitzen von Phenolen mit Aepfelsäure und Schwefelsäure entstehen *Cumarine* (s. d.). 7. Mit Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ geben die Phenole Farbstoffe, die zu der Reihe der *Aurine* gehören und sich vom Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$ ableiten (s. d.). Mit Phtalsäure- und o-Sulfobenzoësäureanhydrid verbinden sich die Phenole zu den sog. *Phtaleïnen*; ähnlich reagiren Naphtal-

säureanhydrid (s. d.), Bernsteinsäureanhydrid und andere Anhydride zweibasischer Carbonsäuren.

Spaltung des Benzolkerns der Phenole (S. 39, 40). 1. Durch Oxydation der Phenole mit Permanganat. 2. Durch Behandlung der Phenole mit Chlor und Spaltung der Chloradditionsproducte mit Alkalien.

**Benzophenol, Phenol,** *Carbolsäure* $C_6H_5.OH$, F. 43°, Kp. 183°; $D._0$ 1,084. Es entsteht aus Amidobenzol, aus Benzolsulfosäure, aus den drei Oxybenzoësäuren u. a. m. nach den angegebenen Methoden. Fertig gebildet findet es sich im *Castoreum* und im Harn von Herbivoren.

Das käufliche Phenol (aus Steinkohlentheer) bildet eine farblose krystallinische Masse, die sich allmählich an der Luft röthlich färbt (B. 27, R. 790). Das ganz reine Phenol krystallisirt in langen farblosen Prismen. Es besitzt einen characteristischen Geruch, schmeckt sehr brennend und wirkt giftig und antiseptisch. Löst sich in 15 Th. Wasser von 20°, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch Eisenoxydsalze werden die neutralen Lösungen violett gefärbt (vgl. auch oben S. 168 Plugge'sche Reaction). Bromwasser fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen [2,4,6]-Tribromphenol.

Durch Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat entstehen Diphenole $C_{12}H_8(OH)_2$, Derivate des Diphenyls (s. d.). Durch Destillation über Bleioxyd geht es in *Diphenylenoxyd* über. Durch Erhitzen mit Oxalsäure oder Ameisensäure und wasserentziehenden Mitteln entsteht *Aurin* (s. d.).

Durch Oxydation mit $MnO_4K$ wird Phenol in Mesoweinsäure (Bd. I) umgewandelt. Durch Chlor wird das Phenol schliesslich in Ketochloride übergeführt, die sich vom Di- und vom Tetrahydrobenzol ableiten (B. 27, 537). Chlor und Natronlauge wandeln Phenol in Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure (S. 17) um. Die wichtigsten Reactionen des Phenols sind oben bereits erwähnt.

Geschichte. Das Phenol wurde 1834 von Runge im Steinkohlentheer aufgefunden und Kohlenölsäure oder Carbolsäure benannt; derselbe Forscher stellte auch bereits die physiologischen, dem Kreosot (κρέας Fleisch und σώζειν bewahren) ähnlichen Eigenschaften fest. 1841 gab Laurent, der die Carbolsäure zuerst rein gewann, ihr die Namen hydrate de phényle oder acide phénique von φαίνειν leuchten, vielleicht weil sie in dem bei der Leuchtgasgewinnung entstehenden Theer vorkommt. Gerhardt, der sie aus Salicylsäure darstellte, führte den Namen Phenol ein, um sie durch denselben als Alkohol zu kennzeichnen. 1867 zeigte Lister in Glasgow die Verwendbarkeit des Phenols als Desinfectionsmittel in der Chirurgie.

**Phenolate.** Phenolkalium $C_6H_5OK$ und Phenolnatrium werden durch Auflösen von Phenol in Kali- und Natronlauge, Abdampfen der Lösung und scharfes Trocknen des Rückstandes

erhalten. Beide Phenolate sind in Wasser leicht löslich (B. [illegible], R. 150). Durch $CO_2$ wird aus ihnen Phenol ausgeschieden, welches demnach nicht in kohlensauren Alkalien löslich ist.

**Phenolcalcium** $(C_6H_5O)_2Ca$. **Phenolquecksilber** $(C_6H_5O)_2Hg$; aus Phenol und Quecksilberchlorid entsteht die Verbindung $OH.C_6H_4.HgCl$ (vgl. S. 157 und C. 1899 I, 203). Verbindungen der Phenole mit Aluminiumchlorid s. B. **29**, R. 178; mit Stickstoffbasen: B. **35**, 1207.

## Homologe Phenole.

Eigenthümlich ist, dass die Kresole, wie auch andere homologe Phenole, nicht mittelst Chromsäuremischung oxydirt werden können; die *OH-Gruppe verhindert die Oxydation der Alkylgruppe durch Chromsäure.* Wenn aber der Phenolwasserstoff durch Alkyle oder durch Säureradicale (in den Phenolaethern und Phenolestern) ersetzt ist, so findet Oxydation des Alkyls unter Bildung von Aethersäuren oder Estersäuren statt. Zur Oxydation der homologen Phenole eignen sich namentlich ihre leicht darstellbaren Schwefelsäure- und Phosphorsäureester unter Anwendung von alkalischer Chamäleonlösung (B. **19**, 3304), während die freien Phenole durch Chamäleon vollständig zerstört werden (vgl. oben Oxydation von Phenol).

Aehnlich wird auch in den Sulfosäuren der homologen Benzole die Oxydirbarkeit der Alkyle durch die Sulfogruppe beeinflusst. Im Allgemeinen *verhindern negative Atome oder Atomgruppen die Oxydation der Alkyle in der Orthostellung durch saure Oxydationsmittel,* während umgekehrt alkalische Oxydationsmittel, wie $MnO_4K$, gerade das in der Orthostellung befindliche Alkyl zuerst oxydiren (A. **220**, 16).

Die Methylgruppen der Methylphenole, wie der Kresole und Xylenole werden durch Schmelzen mit Alkalioxydhydraten in Carboxylgruppen verwandelt, es entstehen so Oxybenzoësäuren, Oxytoluylsäuren, Oxyphtalsäuren u. a. m. (vergl. das ähnliche Verhalten der homologen *Pyrrole* und *Indole*).

p-Alkylirte Halogenphenole werden durch Salpetersäure zu sog. *Chinitrolen* und *Chinolen* oxydirt, Substanzen, die im Zusammenhange mit den *Pseudophenolbromiden* und *Methylenchinonen* bei dem Kapitel »Phenolalkohole« abgehandelt werden.

Andere Umwandlungsreactionen S. 168. Gekennzeichnet sind die flüssigen homologen Phenole besonders durch die Schmelzpunkte ihrer Benzoylester, die daher bei verschiedenen Gliedern angegeben sind.

1. **Kresole, Oxytoluole** $CH_3C_6H_4OH$. Die drei Isomeren kommen im Steinkohlentheer und im Buchenholztheer vor. Man erhält sie aus den Toluidinen nach Bildungsweise 1. und aus den Tuluolsulfosäuren nach Bildungsweise 2. (S. 166). Sie riechen ähnlich, aber unangenehmer als Phenol, sind weniger giftig als dieses und üben ebenfalls desinficirende Wirkungen aus. Durch Zinkstaub werden sie in der Hitze zu Toluol reducirt, durch $CO_2$ und Na in Kresotinsäuren verwandelt. Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat und gegen andere Oxydationsmittel siehe oben. Das o-Kresol entsteht auch aus Carvacrol (S. 172), das m-Kresol aus Thymol (S. 171); m-Kresol wird

auch aus dem Dibromid des synthetischen $\beta$-Methylketo-R-hexens (s. d.) durch Bromwasserstoffabspaltung erhalten (A. **281**, 98).

o-**Kresol**, [1,2]-*Oxytoluol*, F. 31°, Kp. 188°.
m-**Kresol**, [1,3]-*Oxytoluol*, » 4°, » 201°.
p-**Kresol**, [1,4]-*Oxytoluol*, » 36°, » 198°.

o-Kresol wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Die Rohkresole dienen als Desinfectionsmittel: *Creolin*, eine Lösung von Rohkresolen in Alkalien; *Cresolin*, eine Lösung von Rohkresolen in Harzseifen; *Lysol*, eine Lösung von Rohkresol in Oelseife. Ueber das Verhalten der Kresole im Organismus s. B. **14**, 687.

2. **Phenole** $C_8H_9.OH$: die Oxydimethylbenzole und die Oxyaethylbenzole.

**Xylenole** $(CH_3)_2C_6H_3OH$, die 6 möglichen Isomeren sind bekannt.

**Aethylphenole** $C_2H_5.C_6H_4OH$, aus den Aethylbenzolsulfosäuren (B. **27**, R. 189).

o-**Aethylphenol**, flüssig, Kp. 203°, Benzoylverb. F. 39°.
m-**Aethylphenol**, » » 214°, » » 52°.
p-**Aethylphenol**, F. 45°, » 215°, » » 59°.

3. **Phenole** $C_9H_{11}.OH$. **Mesitol** $(CH_3)_3C_6H_2OH$, F. 68°, Kp. 220°, aus Amidomesitylen und aus Mesitylensäure. [1]OH[2,4,5]-**Pseudocumenol** $(CH_3)_3C_6H_2OH$, F. 73° Kp. 232°, aus Pseudocumolsulfosäure (B. **17**, 2976); über die Bromirungsproducte des Pseudocumenols: Bildung alkaliunlöslicher *Pseudophenolbromide* s. bei »Phenolalkohole«. m-n-**Propylphenol**, F. 26° Kp. 228°, aus Isosafrol (B. **28**, 1162). p-n-**Propylphenol**, Kp. 232°, p-**Isopropylphenol**, F. 61°, Kp. 229°, entsteht auch neben Hydrochinon (S. 194) durch Spaltung des aus Aceton und Phenol mit rauchender Salzsäure gewonnenen Diphenol-$\beta$-propans $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$ durch Schmelzen mit Kali (B. **25**, R. 334).

4. **Phenole** $C_{10}H_{13}.OH$. Zu diesen Phenolen gehören zwei in verschiedenen Pflanzenölen vorkommende Verbindungen, das Thymol und das Carvacrol, zwei der 20 möglichen isomeren Methylpropylphenole; beide sind Abkömmlinge des gewöhnlichen p-Cymols (S. 53), enthalten also die Isopropylgruppe. Thymol zerfällt mit $P_2O_5$ erhitzt in Propylen und m-Kresol, Carvacrol in Propylen und o-Kresol, folglich ist:

**Thymol** = [3]-Methyl-[6]-isopropylphenol $C_3H_7[6]C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [3]CH_3\end{cases}$

**Carvacrol** = [2]-Methyl-[5]-isopropylphenol $C_3H_7[5]C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [2]CH_3.\end{cases}$

**Thymol**, F. 44°, Kp. 230°, krystallisirt in grossen farblosen Tafeln. Es findet sich zugleich mit Cymol $(C_{10}H_{14})$ und Thymen $(C_{10}H_{16})$ im Thymianöl, von *Thymus vulgaris*, im Oel von *Ptychotis ajowan* und von *Monarda punctata*. Zur Abscheidung schüttelt man die Oele mit Kalilauge und fällt aus der filtrirten Lösung das Thymol mit Salzsäure. Künstlich ist das Thymol aus Nitrocuminaldehyd (s. d.) sowie aus Dibrommenthon (s. Menthon) durch Bromwasserstoffabspaltung (B. **29**, 420) erhalten worden. Es besitzt einen thymianähnlichen Geruch und dient als Antisepticum.

Beim Destilliren mit $P_2S_5$ entsteht aus ihm gew. Cymol. Durch Oxydation geht es in Thymochinon (S. 203) über. Jod und Alkalilauge führen das Thymol in **Dijoddithymol**, ein Diphenylderivat, über, das als Ersatz für Jodoform unter den Namen *Aristol* und *Annidalin* Anwendung findet. Ueber die Vorgänge bei der Jodirung und Bromirung des Thymols vgl. auch C. **1903**, I 79.

**Carvacrol, Cymophenol**, F. 0°, Kp. 236°, isomer mit Thymol, findet sich fertig gebildet im Oel einiger Satureja-arten, wie im Pfefferkrautöl (*Satureja hortensis*), ferner in *Origanum hirtum* und entsteht aus dem im Kümmelöl (von *Carum carvi*) und in einigen anderen Oelen enthaltenen isomeren Carvon (s. d.), einem Dihydrocymolabkömmling, beim Erhitzen mit krystallisirter Orthophosphorsäure. Auch durch Erhitzen von *Campher* mit Jod ($^1/_5$ Th.) am Rückflusskühler wird Carvacrol erhalten. Künstlich entsteht es aus Cymolsulfosäure (B. **11**, 1060).

Beim Destilliren mit $P_2S_5$ entstehen aus Carvacrol Cymol und **Thiocymol**, *Cymothiophenol* $C_{10}H_{13}.SH$, das bei 235° kocht.

**s-Carvacrol** $(CH_3)[3](CH_3)_2CH[5]C_6H_3[1]OH$, F. 54°, Kp. 241° B. **27**. 2347). **Methyl-p-normal-propylphenol** $CH_3[2]C_3H_7[5]C_6H_3OH$, Kp. 240°, aus der entsprechenden Sulfosäure (B. **29**, R. 417).

**p-Tertiärbutylphenol** $(CH_3)_3C[4]C_6H_4[1]OH$, F. 98°, Kp. 237°, aus Isobutylalkohol, Phenol und Chlorzink (B. **24**, 2974), gibt bei der Oxydation mit $MnO_4K$: Trimethylbrenztraubensäure und Trimethylessigsäure (A. **327**, 201).

**p-Tertiäramylphenol** $(CH_3)_2(C_2H_5)C[4]C_6H_4[1]OH$, F. 93°, Kp. 266°, entsteht aus Phenol mit Isoamylalkohol oder Tertiäramylalkohol und $ZnCl_2$ oder mit Isoamylen, Eisessig und Schwefelsäure (B. **28**, 407), gibt bei der Oxydation mit $MnO_4K$: Dimethylaethylbrenztraubensäure und Dimethylaethylessigsäure (A. **327**, 201).

**Diaethylphenole, Tetraaethylphenol** (B. **22**, 317; **32**, 2392).

**Tetramethylphenole** (B. **15**, 1854; **17**, 1916; **18**, 2842; **21**, **645**, 907.

**Pentamethylphenol**, F. 125°, Kp. 267° (B. **18**, 1826).

## Derivate der einsäurigen Phenole.

Das Verhalten der Phenole wird am Beispiel des Phenols selbst besprochen, von dem bei seiner leichten Zugänglichkeit mehr Abkömmlinge dargestellt sind als von den Homologen. Nur wenn die Abkömmlinge eines Homologen theoretisch oder praktisch wichtig geworden sind, werden sie im Anschluss an die entsprechenden Phenolabkömmlinge erwähnt.

**Alkoholaether des Phenols.** 1. Wie die Aether der aliphatischen Alkohole, so entstehen die Phenolaether durch Einwirkung von Alkylhaloïden auf Phenolate. Man erhitzt das Phenol mit Kalilauge und Jodalkyl, oder leitet Methylchlorid über Phenolnatrium bei 200° (B. **16**, 2513).

Ferner entstehen sie: 2. aus Alkaliphenolaten mit alkylschwefelsauren Salzen in wässeriger oder alkoholischer Lösung (B. **19**, R. 139). 3. Durch

Zersetzung von Benzoldiazoverbindungen mit Alkoholen neben Kohlenwasserstoffen (B. **25**, 1973) (S. 117).

4. Durch Diazomethan werden die Phenole schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwicklung in ihre **Methylaether** übergeführt (B. **28**, 857):

$$C_6H_5OH + CH_2N_2 = C_6H_5OCH_3 + N_2.$$

Auch Dimethylsulfat $(CH_3)_2SO_4$, p-Toluolsulfonsäureester (S. 160) u. a. m. sind als praktische Alkylirungsmittel der Phenole empfohlen worden (A. **327**, 120; B. **27**, R. 955. 5. Durch Erhitzen der Phenolaether von Phenolcarbonsäuren mit Kalk oder Baryt:

$$\underset{\text{Anissäure}}{CO_2H[1].C_6H_4[4]OCH_3} \xrightarrow{-CO_2} \underset{\text{Anisol.}}{C_6H_5OCH_3}$$

Durch Kochen mit Alkalien werden die Phenolaether nicht verändert. Erst bei längerem Erhitzen mit alkohol. Kali auf höhere Temperatur tritt Spaltung zu Phenol ein (B. **34**, 1812); die Aether mehrwerthiger Phenole werden hierbei partiell verseift; aus Veratrol (S. 190) entsteht Guajacol (S. 190) (C. 1898 I, 456). Beim Erhitzen mit HJ- oder HCl-Säure werden alle Phenolalkylaether in ihre Generatoren gespalten: $C_6H_5OCH_3 + HJ = C_6H_5OH + CH_3J$. Auch durch $Al_2Cl_6$ werden sie zerlegt (B **25**, 3531); Phosphorpentachlorid bewirkt nur Chlorirung im Kern (B. **28**, R. 612). Gegen Cl, Br, J, $NO_3H$ und $SO_4H_2$ verhalten die Phenolaether sich wie aromatische Kohlenwasserstoffe.

**Anisol, Phenolmethylaether** $C_6H_5OCH_3$, Kp. 152°, $D._{15}$ 0,991. Bildung aus Anissäure oder p-Methoxybenzoësäure s. d., durch Zinkstaub wird er nicht reducirt.

**Phenetol, Phenolaethylaether** $C_6H_5OC_2H_5$, Kp. 172°, $D._0$ 0,9822. **Isoamylaether**, Kp. 225°.

**Bromaethylphenylaether** $BrCH_2.CH_2.OC_6H_5$, F. 39° (J. p. Ch. [2] **24**, 242). **Bromaethenylphenylaether** $BrCH:CHOC_6H_5$, $Kp._{15}$ 116°, aus Acetylendibromid mit Phenolkalium, gibt mit alkohol. Kali behandelt **Phenoxyacetylen** $C_6H_5.OC{\equiv}CH$, $Kp._{35}$ 75°, ein leicht zersetzliches Oel, welches leicht normale Acetylensalze $C_6H_5OC:CAg$, $(C_6H_5OC:C)_2Cu_2$, $C_6H_5OC:CNa$ bildet (B. **36**, 289).

**Phenolaethylenaether, Glycoldiphenylaether** $C_6H_5OCH_2CH_2OC_6H_5$, F. 95°, ist isomer mit **Phenolacetal** $(C_6H_5O)_2CHCH_3$, F. 10°, Kp. 175°, welches aus Phenolkalium mit Aldehydchlorid erhalten wird (C. 1900 I, 813). **Glycolmonophenylaether**, $Kp._{30}$ 165° (B. **29**, R. 289). **Phenylglycerinaether** s. B. **24**, 2146; C. 1901 II, 1304.

Phenoxalkylamine **β-Phenoxaethylamin** $NH_2CH_2CH_2OC_6H_5$, Kp. 228° (B. **24**, 189). **γ-Phenoxypropylamin** $NH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$, Kp. 241° (B. **24**, 2637). [**δ-Amidobutylphenylaether**] $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$, Kp. 255° (B. **24**, 3232).

Phenolaether von Aldehyd- und Ketonalkoholen und Alkoholsäuren werden aus den entsprechenden gechlorten Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren mit Phenolnatrium erhalten: **Phenoxyacetaldehyd** $C_6H_5O.CH_2CHO$, $Kp._{30}$ 119° (B. **28**, R. 295). **Phenoxyaceton**, *Phenacetol* $C_6H_5OCH_2$

$COCH_3$, Kp. 230°, wird durch conc. Schwefelsäure zu *Methylcumaron* ... condensirt (B. 28, 1253; 35, 3553). **Phenoxyessigsäure** $C_6H_5OCH_2COOH$, F. 96°, isomer mit Mandelsäure $C_6H_5CH(OH).COOH$, aus Monochloressigsäure und Phenolkalium bei 150°, sowie durch Oxydation von Phenoxyacetaldehyd erhalten, wirkt stark antiseptisch (B. 19, 1296; 27, 2796). Phenoxyacetylchlorid $C_6H_5OCH_2COCl$, Kp.$_{60}$ 169° s. B. 35, 3560. **Diphenoxyessigsäure** $(C_6H_5O)_2CHCO_2H$, F. 91° (B. 27, 2796). **α- und γ-Phenoxybuttersäure**, F. 99° und 60° (B. 29, 1421). Homologe α-Phenoxyfettsäuren s. B. 33, 924. 1219.

**α-Phenoxyacetessigester** $CH_3COCH(OC_6H_5)CO_2C_2H_5$ aus Phenolnatrium und α-Chloracetessigester, bildet ein dickes Oel, das durch conc. $SO_4H_2$ zu *Methylcumarilsäureester* condensirt wird. **Phenoxyfumarsäureester** $C_6H_5OC(CO_2R):CHCO_2R$ aus Phenolnatrium und Acetylendicarbonsäureester (C. 1900 II, 1210).

**Phenylaether. Phenylaether, Diphenyloxyd** $(C_6H_5)_2O$, F. 28°, Kp. 252°, entsteht durch Destillation von benzoësaurem Kupfer (neben Benzoësäurephenylester) und durch Erwärmen eines Gemenges von schwefelsaurem Diazobenzol mit Phenol (B. 25, 1973); ferner beim Erhitzen von Phenol mit $ZnCl_2$ auf 350° oder besser mit $Al_2Cl_6$ (B. 14, 189). Er krystallisirt in langen Nadeln, riecht geraniumartig. Durch Erhitzen mit Zinkstaub oder HJ-Säure wird er nicht reducirt.

Nitrirte Phenylaether werden aus den entsprechenden Nitrohalogenbenzolen mit den Kaliumsalzen von Phenolen erhalten: **o-Nitrophenylaether** $C_6H_5O.C_6H_4.NO_2$, Kp.$_{60}$ 235°. **o,o'-Dinitrophenolaether** $(NO_2.C_6H_4)_2O$, F. 114° (B. 29, 1880, 2084; C. 1903 I, 634).

**Säureester des Phenols.** Die *Säureester* entstehen durch Einwirkung der Säurechloride oder Säureanhydride auf die Phenole oder ihre Salze; ferner durch Erwärmen der Phenole mit Säuren und $POCl_3$.

Um in den mehrwerthigen Phenolen alle Hydroxylwasserstoffe durch Acetylgruppen zu substituiren, empfiehlt es sich, dieselben mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu erhitzen.

Beim Kochen mit Alkalien oder selbst mit Wasser werden sie, gleich allen Estern, in ihre Componenten gespalten.

Ester anorganischer Säuren. **Sulfonsäurephenylester**, *phenylschweflige Säure* ist in freiem Zustand nicht bekannt, sein Natriumsalz $NaSO_2OC_6H_5$ entsteht bei der Einwirkung von $SO_2$ auf Phenolnatrium. Mit $CH_3J$ entsteht daraus Methylsulfonsäurephenylester $CH_3SO_2OC_6H_5$ (vgl. B. 25, 1875). Salze von Sulfonsäurearylestern bilden sich auch aus den Phenolen mit Natriumbisulfit; sie sind durch Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet; bei einigen wird beim Erhitzen mit Ammoniak die $OSO_2Na$-Gruppe durch $NH_2$ ersetzt (C. 1901 II, 1136).

**Phenylschwefelsäure** $C_6H_5.O.SO_3H$ ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen durch conc. Salzsäure ausgeschieden, sogleich in Phenol und Schwefelsäure zerfällt. Ihr Kaliumsalz $C_6H_5.O.SO_3K$ bildet in kaltem Wasser schwer lösliche, blätterige Krystalle und findet sich im Harn von Herbivoren, wie auch nach dem Genusse von Phenol im Harn des Menschen und Hundes. Synthetisch entsteht es durch Erhitzen von Phenolkalium mit pyroschwefelsaurem Kalium in wässeriger Lösung (Baumann, B. 9, 1715) sowie aus Phenol und Chlorsulfonsäure mittelst Pyridin in $CS_2$-Lösung und

darauffolgender Behandlung mit KOH (C. 1901 I, 313). Die Phenylschwefelsäuren sind in neutraler und alkalischer Lösung beständig, beim Erwärmen mit **Mineralsäuren** werden sie aber rasch gespalten. Beim Erhitzen von phenylschwefelsaurem Kalium im Rohr geht es glatt in p-phenolsulfosaures Kalium über.

Phenylester der Phosphorsäuren. Durch Einwirkung von $PCl_3$ und $POCl_3$ entstehen (A. **239**, 310; **253**, 120; B. **30**, 2369):

| | | | |
|---|---|---|---|
| Phenylphosphorigsäurechlorid . | $C_6H_5O.PCl_2$, | Kp.$_{11}$ | 90° |
| Diphenylphosphorigsäurechlorid | $(C_6H_5O)_2PCl$, | „ | 172° |
| Triphenylphosphit . . . . . | $(C_6H_5O)_3P$, | „ | 220° |
| Phenylphosphorsäurechlorid . | $(C_6H_5O)POCl_2$ | „ | 121° |
| Diphenylphosphorsäurechlorid . | $(C_6H_5O)_2POCl$, | Kp.$_{14}$ | 195° |
| Triphenylphosphat, F. 49° . . | $(C_6H_5O)_3PO$, | Kp$_{11}$ | 245° |

Letzteres wird am besten durch Schütteln von alkalischer Phenollösung mit Phosphoroxychlorid erhalten. Die beiden Phenylphosphorigsäurechloride addiren Chlor: Phenylphosphorsäuretetrachlorid $C_6H_5OPCl_4$, Diphenylphosphorsäuretrichlorid $(C_6H_5O)_2PCl_3$.

Ueber Sulfophosphate des Phenols, z. B. **Triphenylsulfophosphat** $(C_6H_5O)_3PS$, F. 53°, s. B. **31**, 1094.

Phenylsilicate (B. **18**, 1679).

Phenylester von Monocarbonsäuren. **Phenylformiat** (J. pr. Ch. [2] **31**, 467). **Orthoameisensäurephenylester** $CH(OC_6H_5)_3$, F. 76°, Kp.$_{50}$ 265°, aus Phenolkalium und Chloroform (B. **18**, 2656).

**Phenylacetat** $CH_3COOC_6H_5$, Kp. 195° (B. **18**, 1716). **Orthoessigsäurephenylester** $CH_3C(OC_6H_5)_3$, F. 98° (B. **24**, 3678).

Phenylcarbonate. Die freie Phenylkohlensäure ist nicht bekannt, wohl aber das **Phenylnatriumcarbonat** $C_6H_5OCO_2Na$, das bei der Einwirkung von $CO_2$ auf Phenolnatrium, namentlich unter Druck entsteht; ein weisses Pulver, das durch Wasser zerlegt wird. Beim Erhitzen unter Druck auf 120—130° setzt es sich glatt in *Natriumsalicylat* $HOC_6H_4CO_2Na$ um, ähnlich wie aus Phenylschwefelsäure Phenolsulfosäure entsteht (s. o.). Mit Phenolnatrium auf 190° erhitzt bildet phenylkohlensaures Natrium *Dinatriumsalicylat* (s. d.) und Phenol.

**Phenylcarbonat, Kohlensäurephenylester** $CO(OC_6H_5)_2$, F. 78°, Kp.$_{15}$ 168°, entsteht durch Erhitzen von Phenol mit Phosgen $COCl_2$ auf 150°, leichter durch Einleiten von Phosgen in Phenolnatriumlösung (J. pr. Ch. **17**, 139; B. **17**, 287; **35**, 3434). Er krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln. Durch Erhitzen mit Natronhydrat auf 200° bildet er *salicylsaures* Natron (s. d.). Beim Erhitzen mit $NH_3$ bildet er Harnstoff (B. **23**, 694). *Gemischte* Carbonate von Phenyl mit Alkylen, wie **Phenylaethylcarbonat** $CO_3(C_2H_5)(C_6H_5)$, entstehen durch Einwirkung der Chlorameisensäureester auf die Natriumsalze der Phenole oder von Alkoholen auf Chlorameisensäurephenylester, die man aus Phosgen mit Phenolen erhält (C. 1899 II, 825); sie bilden sich auch beim Erhitzen von Phenylcarbonat mit den Alkoholen bei Gegenwart von Harnstoff (C. 1898 II, 476).

**Diphenylthiokohlensäureester** $C_6H_5OCSOC_6H_5$ (B. **27**, 3410). **Carbaminsäurephenylester**, *Phenylurethan* $NH_2COOC_6H_5$, F. 141°, erhält man auch beim Eintragen von Knallquecksilber in erhitztes Phenol (B. **33**, 51; A. **244**, 43). **Phenylcarbaminsäurephenylester** $C_6H_5NHCO_2C_6H_5$, F. 124°, aus Carbanil (S. 97) und Phenol (B. **18**, 875; **27**, 1370). **Phenylthiocarbaminsäurephenylester** $C_6H_5O.CSNHC_6H_5$, F. 148°, beim Erhitzen von Phenylsenföl

mit Phenol auf 280⁰ (B. **29**, R. 177). **Phenylimidokohlensäurephenylester** $C_6H_5N:C(OC_6H_5)_2$, F. 136⁰, aus Isocyanphenylchlorid (S. 98) und Natriumphenolat (B. **28**, 977). **Allophansäurephenylester** $NH_2.CONHCO_2C_6H_5$, krystallisirt, entsteht durch Einleiten von Cyansäuredämpfen in Phenol.

Phenylester von Dicarbonsäuren. **Oxalsäurephenylester** $(COOC_6H_5)_2$, F. 136⁰, $Kp._{15}$ 191⁰ (B. **35**, 3437). **Oxalsäureaethylphenylester** $COOC_2H_5COOC_6H_5$, Kp. 236⁰, aus Aethyloxalsäurechlorid (Bd. I. **Malonsäurediphenylester**, F. 50⁰ (B. **35**, 3455). **Bernsteinsäurephenylester** F. 118⁰, Kp. 330⁰. **Fumarsäurephenylester**, F. 161⁰, zerfällt beim langsamen Destilliren in $CO_2$, Zimmtsäurephenylester (s. d.) und in Stilben (s. d.) (B. **18**, 1948).

## Substitutionsproducte der Phenole.

**Halogenphenole.** Bildungsweisen. 1. Die Einwirkung von Chlor und Brom auf Phenole findet sehr leicht statt; so fällt Brom aus wässeriger Phenollösung quantitativ [1 OH,2,4,6]-Tribromphenol. Chlor und Brom treten in Ortho- und in Parastellung, es entstehen zunächst die [1,2]- und [1,4]-Mono-, dann die [1,2,4]-Di- und schliesslich die [1,2,4,6]-Trisubstitutionsproducte. Bei 150—180⁰ entstehen durch Chlor oder durch Bromdampf reichliche Mengen o-Chlor- und o-Bromphenol (B. **27**, R. 957). Sulfurylchlorid, welches leicht chlorirend auf die freien Phenole (nicht aber deren Aether) wirkt, liefert p-Chlorphenol (C. 1898 I, 1051). Die Jodsubstitutionsproducte entstehen durch Eintragen von Jod und Jodsäure in die Lösung von Phenol in verdünnter Kalilauge:

$$5C_6H_5OH + 2J_2 + JO_3H = 5C_6H_4J.OH + 3H_2O$$

oder durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd. Im letzteren Falle entsteht vorzüglich Dijodphenol.

2. Aus den substituirten Anilinen, durch Ersatz der Gruppe $NH_2$ mittelst der Diazoverbindungen durch Hydroxyl; diese Reaction führt zu den reinen Monohalogenphenolen. 3. Aus den Nitrophenolen durch Ersatz der Nitrogruppe (durch Vermittelung der Amido- und Diazoderivate) durch Halogene. 4. Durch Destillation der substituirten Phenolcarbonsäuren mit Kalk oder Baryt.

Verhalten. 1. Durch Eintritt von Halogenatomen wird der säureartige Character des Phenols beträchtlich erhöht; so zersetzt Trichlorphenol leicht die Alkalicarbonate. 2. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird das Halogen durch die Hydroxylgruppe ersetzt (S. 167). Es tritt aber bei dieser Reaction, besonders bei hoher Schmelztemperatur, das Hydroxyl häufig nicht an die Stelle des Halogens, sondern es entstehen unter Umlagerung die beständigen Isomeren; so bilden alle drei Chlorphenole Resorcin, daher ist die Kalischmelze zu Constitutionsbestimmungen unbrauchbar.

3. Durch Einwirkung von Natriumamalgam werden die Halogene durch Wasserstoff ersetzt.

4. Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird in bromsubstituirte Phenole leicht eine Nitrogruppe eingeführt und zwar unter Eliminirung eines Bromatoms, wenn 2 Bromatome zur OH-Gruppe ortho-ständig sind (J. pr. Ch. [2] **61**, **561**; A. **311**, 373).

**Monohalogenphenole.** Besonders die Monochlorphenole zeichnen sich durch einen unangenehmen, lange anhaftenden Geruch aus. Beim Schmelzen mit Kali liefern die Brom- und Jodphenole, die bei niedrigerer Temperatur als die Chlorphenole angegriffen werden, die entsprechenden Dioxybenzole. Je höher die Temperatur der Schmelze bei den o- und p-Verbindungen steigt, um so mehr Resorcin oder m-Dioxybenzol wird erhalten, die drei isomeren Monochlorphenole liefern Resorcin:

| | Ortho- | | Meta- | | Para- | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | F. | Kp. | F. | Kp. | F. | Kp. | |
| Chlorphenol | 7° | 176° | 28° | 212° | 41° | 217° | |
| Bromphenol | flüssig | 195° | 32° | 236° | 66° | 238° | |
| Jodphenol | 43° | — | 40° | — | 94° | — | (B. **20**, 3019). |

**Jodanisole** und **-phenetole** s. B. **29**, 997, 1409, 2595.

**Polyhalogenphenole.** Bei der unmittelbaren Substitution entstehen besonders leicht die [2,4]-Di- und [2,4,6]-Trihalogenphenole; bei lange andauernder Chlorirung der Phenole wird schliesslich ein Tetrachlorphenol erhalten (C. **1903** I, 232). — Ueber Jodirung des Phenols s. a. C. 1901 I, 1004; 1902 I, 638, 868.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| [2,4]-Dichlorphenol | F. 43°, | Kp. 210° | [2,4,6]-Trichlorphenol | F. 68°, | Kp. 244° |
| [2,4]-Dibromphenol | » 40°, | — | [2,4,6]-Tribromphenol | » 92°, | — |
| [2,4]-Dijodphenol | » 72°, | — | [2,4,6]-Trijodphenol | » 156°, | — |

[2,3,4,6]-Tetrachlorph. F. 65° (B. **27**, 549). Pentachlorph. F. 186° (B. **28**, R. 150).
[2,3,4,6]-Tetrabromph. » 120° (A. **187**, 209). Pentabromph » 225°.

Tri-, Tetra- und Pentachlor- und -bromphenole addiren Chlor und Brom, indem sie in gechlorte und gebromte *Oxodi-* und *Oxotetrahydrobenzole* übergehen (vgl. auch B. **28**, R. 1012). Aus Tribromphenol entsteht bei weiterem Bromzusatz: **Tribromphenolbrom** $C_6H_2Br_4O$, F. 148°, (A. **302**, 133; C. 1902 II, 358), welches leicht in Tribromphenol zurückverwandelt, bei der Behandlung mit conc. $SO_4H_2$ aber zu Tetrabromphenol $C_6Br_4H(OH)$ isomerisirt wird und beim Digeriren mit Bleiacetat Dibromchinon (S. 204) liefert; es ist daher als p-*Ketodihydrotetrabrombenzol* aufzufassen (B. **33**, 673; C. 1902 I, 469):

$$HO\frac{Br\;H}{Br\;H}Br \rightarrow O\frac{Br\;H}{Br\;H}Br_2 \rightarrow O\frac{Br\;H}{Br\;H}O.$$

## Nitrophenole.

Die Nitrirung der Phenole findet, ähnlich wie die der Aniline, sehr leicht statt. Durch Eintritt der Nitrogruppen wird der säureartige Charakter der Phenole beträchtlich erhöht. Die Nitrophenole zersetzen kohlensaure Alkalien (vgl. indessen C. 1898 II, 596). Das Trinitrophenol verhält sich ganz wie eine Säure; sein Chloranhydrid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ reagirt mit Wasser unter Rückbildung von Trinitrophenol (S. 68). Der Benzolrest der Nitrophenole kann leicht durch Halogene substituirt werden, während die Nitrokohlenwasserstoffe sich nur schwierig chloriren lassen.

Die Nitrogruppen ersetzen die o- und p-Wasserstoffatome zum Hydroxyl, sie treten zu einander in Metastellung nach dem Schema:

$$C_6H_5OH \begin{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]NO_2\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [2]NO_2\\ [6]NO_2\end{cases} \\ \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [4]NO_2\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [2]NO_2\\ [4]NO_2\end{cases}\end{cases} \longrightarrow C_6H_2\begin{cases}[1]OH\\ [2]NO_2\\ [4]NO_2\\ [6]NO_2\end{cases}$$

**Mononitrophenole** $NO_2.C_6H_4.OH$. Bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Phenol entstehen also o- und p-Mononitrophenol, in der Kälte vorherrschend die Paraverbindung, bei —67° unter Anwendung des electrischen Funkens fünfmal mehr p-Verbindung als bei —40° (B. **26**, R. 362). Man trennt die o- von der p-Verbindung durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem die p-Verbindung nicht flüchtig ist. Auch durch Stickstoffdioxyd wird Phenol bei Gegenwart von $SO_4H_2$ nitrirt (B. **21**, R. 722).

o-Nitrophenol wird neben wenig Paraverbindung auch aus Nitrobenzol beim Erwärmen mit trockenem Kalihydrat (S. 65) sowie aus dem Einwirkungsproduct von Natriummetall auf Nitrobenzol (S. 72) beim Durchleiten von Luft erhalten. o- und p-Nitrophenol erhält man auch durch Erhitzen der entsprechenden Chlor- und Bromnitrobenzole mit Kalilauge auf 120°, während m-Bromnitrobenzol hierbei nicht reagirt (S. 67). Desgleichen entstehen Ortho- und Paranitrophenol aus den entsprechenden Nitranilinen durch Erhitzen mit Alkalien (S. 102). m-Nitrophenol wird aus m-Nitranilin, aus gew. Dinitrobenzol durch Kochen des Diazoniumsulfats mit verd. Schwefelsäure dargestellt. p-Nitrophenol ist auch synthetisch aus Nitromalonsäurealdehyd mit Aceton erhalten worden (S. 36). Aus p-Nitrosophenol (S. 181) wird es durch Oxydation mit Salpetersäure gewonnen (C. 1903 I, 144).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| o-**Nitrophenol**, | F. 45°, | Kp. 214°, | Methylaether, | F. +9°, | Kp. 265°. |
| m-**Nitrophenol**, | » 96°, | » — | Methylaether, | » 38°, | » 254°. |
| p-**Nitrophenol**, | » 114°, | » — | Methylaether, | » 48°, | » 260°. |

o- und m-Nitrophenol bilden gelbe Krystalle, das letztere ist in Wasser ziemlich löslich. Die o-Verbindung riecht eigentümlich und schmeckt süsslich, ihr Natriumsalz bildet dunkelrothe Prismen. Das p-Nitrophenol krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, sein Kaliumsalz krystallisirt mit $2H_2O$ in goldgelben Nadeln. Durch Bromieren geht es in [1OH,2,6,4]-**Dibrom-p-nitrophenol**, F. 141°, über; [1OH,4,6,2]-**Dibrom-o-nitrophenol**, F. 117°, entsteht aus 2,4,6-Tribromphenol mit Aethylnitrit in alkohol. Lösung, vgl. S. 177: Ersatz von Brom durch $NO_2$ in bromirten Phenolen.

**Dinitrophenole** $(NO_2)_2C_6H_3OH$. α- oder [1OH,2,4]-**Dinitrophenol**, F. 114°, und β- oder [1OH,2,6]-**Dinitrophenol**, F. 64°, entstehen beim Nitriren von Phenol und von o-Nitrophenol, die α-Verbindung auch aus p-Nitrophenol, ferner aus m-Dinitrobenzol mit alkalischem Ferridcyankalium. Der α-Methylaether, F. 86°, wird mit Ammoniak beim Erhitzen in [1NH$_2$,2,4]-Dinitranilin umgewandelt (vgl. Pikrinsäure). Durch Nitriren von [1.3]-Nitrophenol entstehen drei isomere Dinitrophenole, welche bei 104°, 134° und 141°

schmelzen (C. 1903 I, 509). Durch weiteres Nitriren geben sie *Trinitrophenole* und *Trinitroresorcin* (S. 193).

**Trinitrophenole. Pikrinsäure** $(NO_2)_3C_6H_2.OH$, F. 122°, entsteht durch Nitrirung von Phenol, von [1,2]- und [1,4]-Nitrophenol und der beiden Dinitrophenole; ferner durch Oxydation von sym. Trinitrobenzol mit Ferridcyankalium, sie ist daher [1OH,2,4,6]-Trinitrophenol. Sie entsteht ferner bei der Behandlung vieler organischer Substanzen mit Salpetersäure, wie Indigo, Anilin, Harze, Seide, Leder, Wolle u. a. m.

Geschichte. Woulfe fand 1771, dass man durch Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo eine Flüssigkeit erhält, welche Seide gelb färbt. 1799 stellte Welter durch Nitriren von Seide die Pikrinsäure zuerst rein dar, die nach ihrem Entdecker als Welter's *Bitter* bezeichnet wurde. Liebig nannte sie *Kohlenstickstoffsäure*, *Carbazotsäure*. Dumas analysirte die Säure und nannte sie *Pikrinsäure*, von πικρός bitter. Laurent erkannte 1842 in der Pikrinsäure einen Phenolabkömmling.

Eigenschaften. Die Pikrinsäure krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in gelben Blättchen oder Prismen und schmeckt sehr bitter. Löst sich in 160 Th. kalten Wassers, ziemlich leicht in heissem Wasser. Sie färbt in saurem Bade Seide und Wolle schön grünstichig gelb. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Verhalten. Mit vielen Benzolkohlenwasserstoffen, wie Benzol, Naphtalin, Anthracen, bildet die Pikrinsäure schön krystallisirende Verbindungen, die zur Kennzeichnung und zur Trennung höherer aromatischer Kohlenwasserstoffe besonders geeignet sind. Durch Einwirkung von $PCl_5$ auf Pikrinsäure entsteht **Pikrylchlorid** (S. 68). Kocht man eine Lösung von Baryumpikrat mit Barythydrat, so entsteht Blausäure. Durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure entsteht das **pikrocyamin-** oder **isopurpursaure Kalium** $C_8H_4N_5O_6K$, braune Blättchen mit grünem Goldglanz, das früher als *Grénat soluble* in den Handel kam, aber nicht mehr verwendet wird. Die nicht isolirbare freie Säure ist ihren Umsetzungsproducten zufolge: *Dicyanpikraminsäure* $C_6[1,3](CN)_2[2,4](NO_2)_2[5,6](OH)(NH_2)$? (B. 33, 1788). Aehnlich wie Pikrinsäure scheinen sich auch die op- und oo-Dinitrophenole gegen Cyankali zu verhalten (B. 33, 2718; 35, 569).

Salze und Aether: Das **Kaliumsalz** $C_6H_2(NO_2)_3.OK$ krystallisirt in gelben Nadeln, die sich in 260 Th. Wasser von 15° lösen. Das **Natriumsalz** löst sich in 10 Th. Wasser von 15° und wird durch Sodalösung aus der Lösung ausgeschieden. Das **Ammoniumsalz** bildet grosse schöne Nadeln und findet zu Explosionsgemengen Anwendung. Beim Erhitzen oder durch Stoss explodiren alle pikrinsauren Salze sehr heftig.

**Methylaether**, F. 65°, entsteht durch Nitriren von Anisol. **Aethylaether**, F. 78°; mit Natriumalkoholaten bilden diese Aether in ähnlicher Weise wie das Trinitrobenzol (S. 66) additionelle Salze (C. 1898 II, 284).

**β-Trinitrophenol**, F. 96°, **γ-Trinitrophenol**, F. 117°, sind beim Nitriren der aus m-Nitrophenol erhaltenen Dinitrophenole erhalten worden.

**Tetranitrophenol**, F. 130°, goldgelbe Nadeln, durch Oxydation von Dichinoyltrioxim (S. 207), ist sehr explosiv (B. 30, 184).

**Nitrokresole.** o-**Nitro-p-kresol** $NO_2[2]CH_3[4]C_6H_3OH$, F. 77° und p-**Nitro-o-kresol**, F. 118°, stellt man rein aus den entsprechenden Nitrotoluidinen dar; durch weiteres Nitriren ihrer Methylaether werden o-Dinitrokörper gewonnen (B. **34**, 2235). Durch Nitriren von o- und p-Kresol werden leicht Dinitroabkömmlinge erhalten (B. **15**, 1858), von denen das [2,6]-**Dinitro-p-kresol**, F. 84°, in Form seines Natriumsalzes unter dem Namen *Victoriagelb* oder *Safransurrogat* als orangegelber Farbstoff verwendet wurde. Das Dinitro-o-kresol wird in Form seiner Salzlösungen als Insekten-vertilgendes Mittel, besonders gegen die Nonnenraupe, als *Antinonnin* in den Handel gebracht (B. **27**, R. 316). Beim Nitriren von m-Kresol entsteht ein **Trinitrokresol** $(NO_2)_3C_6H(CH_3)OH$, F. 106°, das auch aus Nitrococcussäure (s. d.) sich bildet, sowie auch beim Nitriren von Thymol (S. 171) entsteht (C. **1901** II, 411).

**Halogennitrophenole.** Durch Einwirkung der Halogene auf die Nitrophenole oder durch Nitrirung der Halogenphenole sind zahlreiche Halogennitrophenole erhalten worden (vgl. C. 1899 I, 201).

Bemerkenswerth ist, dass p-**Nitro-o-jodanisol** $C_6H_3[4]NO_2[2]J[1]OCH_3$ sowohl aus o- als aus p-Jodanisol durch Nitriren gewonnen wird; im letzteren Falle findet also eine Wanderung des Jodatoms am Kern statt (B. **29**, 997).

## Nitrosoverbindungen der Phenole.

Die sog. Nitrosophenole entstehen: 1. durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole (Baeyer, B. 7, 964), wobei die einwerthigen Phenole nur Mononitrosoverbindungen bilden, während bei den zweiwerthigen Metadioxybenzolen, wie Resorcin, Dinitrosoverbindungen entstehen:

a) Man lässt salpetrige Säure, aus Alkalinitrit und verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure, auf Phenole einwirken (B. **7**, 967; **8**, 614). b) Nitrite von Schwermetallen werden von den Phenolen selbst zerlegt (B. **16**, 3080). c) Aus Nitrosylschwefelsäure $NO.OSO_3H$ und Phenolen (A. **188**, **353**; B. **21**, 429). d) Aus Amylnitrit und Natriumphenolaten (B. **17**, **803**); Einwirkung von Aethylnitrit auf trisubstituirte Phenole s. A. **311**, 363.

2. Durch Kochen von p-Nitrosoalkylaminen, wie Nitrosodimethylanilin (S. 104), mit Alkalien:

$$NO[4]C_6H_4[1]N(CH_3)_2 + KOH = NO[4]C_6H_4[1]OK + HN(CH_3)_2.$$

3. Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Chinone in wässeriger oder alkoh. Lösung, während durch freies Hydroxylamin die Chinone zu Hydrochinonen reducirt werden (B. 17, 2061). Die letztere Bildungsweise spricht dafür, dass die Nitrosophenole Chinonmonoxime sind (Goldschmidt B. 17, 801). Es kommen demnach für das p-Nitrosophenol oder Chinonmonoxim drei Constitutionsformeln in Betracht (vgl. Chinone S. 201):

$$C_6H_4\Big\langle{OH \atop NO} \quad \text{und} \quad C_6H_4\Big\langle\!\!\langle{O \atop N.OH} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\Big\langle{\dot{O} \atop \dot{N}.OH}$$

p-Nitrosophenol Chinonmonoxim.

o-**Nitrosophenol** $HO.C_6H_4[2]NO$: Wie Anilin zu Nitrosobenzol (S. 70), so wird o-Anisidin (S. 182) durch Caro'sche Säure zu o-**Nitrosoanisol** $CH_3O[1]C_6H_4[2]NO$, F. 103°, oxydirt; letzteres liefert durch Verseifung mittelst Bisulfit das o-Nitrosophenol, dessen Na-Salz dunkelrothe Blättchen bildet (B. **35**, 3036).



**p-Nitrosophenol, Chinonmonoxim** entsteht auch aus Nitrosobenzol (S. 70), durch Einwirkung von Natronlauge (B. **33**, 1954); es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen feinen Nadeln, die sich leicht bräunen, aus Aether in grünbraunen grossen Blättern. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether mit hellgrüner Farbe. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung. Das Natriumsalz krystallisirt mit $2H_2O$ in rothen Nadeln.

Die Bildungsweisen des Nitrosophenols aus Phenol mit salpetriger Säure und aus Nitroso-dialkylanilinen sprechen für die Nitrosoformel der Nitrosophenole, ebenso die Oxydation zu p-Nitrophenol mit Salpetersäure oder durch Ferridcyankalium in alkalischer Lösung.

Für die Chinonoximformel spricht die Bildung aus Chinon mit salzsaurem Hydroxylamin und die Umwandlung in Chinondioxim, die Bildung von Unterchlorigsäure-estern, wie $C_6H_4(O)NOCl$, bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Nitrosophenol, sowie der schwach basische Character der Nitrosophenole (B. **18**, 3198; **19**, 280). Durch Methyliren von Nitrosophenol entsteht nicht Nitrosoanisol, sondern Chinonmethoxim $O:C_6H_4:NOCH_3$, F. 83°; **p-Nitrosoanisol** $CH_3OC_6H_4[4]NO$, F. 32–34°, entsteht aus p-Anisidin durch Oxydation mit Sulfomonopersäure (Caro'scher Säure), es wird durch verd. Schwefelsäure leicht zu p-Nitrosophenol verseift (B. **35**, 3034).

Vielleicht kommt den freien Nitrosophenolen die Chinonoximformel zu, während die Salze sich von der Nitrosophenolformel ableiten (vgl. B. **32**, 3101).

Die Nitrosophenole lassen sich in Nitrosoaniline (S. 103) umwandeln. Durch Salzsäure wird Nitrosophenol in Dichloramidophenol verwandelt. Durch salpetrige Säure, wie auch durch Hydroxylamin entsteht p-Diazophenol:

$$HOC_6H_4NO \xrightarrow{NH_2OH} (HOC_6H_4N_2OH) \longrightarrow O:C_6H_4:N_2 \text{ (S. 184).}$$

In ähnlicher Weise bildet es mit den Aminen Azoverbindungen (S. 185). Phenylhydrazin reducirt glatt zu Amidophenol (B. **29**, R. 294); Einwirkung von Diazobenzolverbindungen s. B. **32**, 2935; A. **312**, 211. Fügt man zu dem Gemenge von Nitrosophenol mit Phenol wenig conc. Schwefelsäure, so entsteht eine dunkelrothe Färbung, die durch Kalilauge in dunkelblau übergeht (Liebermann'sche Reaction: S. 168).

**Nitroso-o-kresol**, F. 134°, aus o-Kresol (S. 170) und aus Toluchinon (S. 203); **Nitroso-m-kresol**, F. 155° (B. **21**, 729; C. 1900 I, 120). **Nitrosothymol**, F. 160° (B. **17**, 2061; A. **310**, 89).

## Amidophenole.

Die Amidophenole entstehen durch Reduction der Nitro- und Nitrosophenole. Bei den mehrfach nitrirten Phenolen findet durch Schwefelammonium eine theilweise, durch Zinn und Salzsäure eine Reduction sämmtlicher Nitrogruppen statt (S. 73). Besondere Bildungsweisen s. m- und p-Amidophenol.

Verhalten. Die freien Amidophenole zersetzen sich leicht, besonders an feuchter Luft im Licht. Die säureartige Natur der Phenole wird durch Eintritt der Amidogruppe abgeschwächt (vgl. indessen C. 1903 II, 717).

Aehnlich den o-Phenylendiaminen (S. 106) geben **o-Amidophenole** leicht heterocyclische Verbindungen, *Anhydrobasen*, den *Benzimidazolen* (s. d.) entsprechende *Benzoxazole*. Aehnliche Verbindungen leiten sich von den o-Amidothiophenolen (S. 187) ab: die *Benzothiazole* (s. d.).

**o-Amidophenol** $NH_2[2]C_6H_4[1]OH$, F. 170°, ist in Wasser schwer löslich. **o-Anisidin** $NH_2[2]C_6H_4[1]OCH_3$, Kp. 218°.

**o-Imidodiphenyloxyd, Phenoxazin** $O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>NH$ wird bei den heterocyclischen Verbindungen zusammen mit dem Thiodiphenylamin, dem Hydrophenazin und dem Phenazin abgehandelt, vgl. auch Brenzcatechin (S. 190).

Methylirung der Amidogruppe des o-Amidophenols (B. 23, 246). Behandelt man o-Amidophenol in Methylalkohol mit Jodmethyl und Alkalilauge, und nach Beendigung der Methylirung mit Jodwasserstoff, so wird das Jodid einer Ammoniumbase und daraus mit feuchtem Silberoxyd das Ammoniumoxydhydrat selbst erhalten. Bei 105° verliert das Oxydhydrat Wasser und geht in eine dem Betaïn (s. Bd. I) ähnliche cyclische Ammoniumverbindung über: das **o-Trimethylammoniumphenol**, welches sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur in **o-Dimethylanisidin** umlagert. Das Chlorhydrat der Ammoniumbase zerfällt bei der Destillation in Chlormethyl und **o-Dimethylamidophenol**, F. 45°.

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N(CH_3)_3Cl\\ [2]OH\end{matrix}\right.$ ←— $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N(CH_3)_3OH\\ [2]OH\end{matrix}\right.$ —→ $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N(CH_3)_3\\ [2]O\end{matrix}\right.$

o-Trimethylammoniumchloridphenol — o-Trimethylammoniumoxydhydratphenol — o-Trimethylammoniumphenol

↓ (aus dem Chloridphenol) $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N(CH_3)_2\\ [2]OH\end{matrix}\right.$ o-Dimethylamidophenol

↓ (aus dem Trimethylammoniumphenol) $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]N(CH_3)_2\\ [2]OCH_3\end{matrix}\right.$ o-Dimethylanisidin.

**o-Methylamidophenol** $CH_3NH[2]C_6H_4[1]OH$ entsteht aus **o-Methylanisidin** $C_6H_4(NHCH_3)OCH_3$ durch Salzsäure; sein schwefelsaures Salz kommt im Gemenge mit Hydrochinon (S. 194) unter dem Namen *Ortol* als photographischer Entwickler in den Handel (B. 32, 3514); vgl. auch *Metol* C. 1903 I, 1129.

**o-Oxaethylanisidin** $HO.CH_2CH_2NH[2]C_6H_4[1]OCH_3$, Kp. 305°, aus o-Anisidin und Aethylenchlorhydrin.

**o-Formylamidophenol** $CHO.NHC_6H_4OH$, F. 129°, aus o-Amidophenol mit Ameisensäure, entsteht auch neben *Anthranil* (s. d.) aus o-Amidobenzaldehyd durch Oxydation mit Sulfomonopersäure, wahrscheinlich durch Umlagerung von o-*Hydroxylaminobenzaldehyd* $CHO.C_6H_4.NHOH$; geht beim Erhitzen auf 160° bis 170° in *Benzoxazol* über (B. 36, 2042).

**o-Oxyphenylurethan** $COOC_2H_5.NH[2]C_6H_4[1]OH$, F. 86°, entsteht bei der Reduction von o-Nitrophenylaethylcarbonat durch Umlagerung des intermediär auftretenden o-Amidophenylaethylcarbonats $NH_2[2]C_6H_4[1]O.COOC_2H_5$ (C. 1900 I, 413; vgl. ähnliche intramoleculare Umlagerungen: A. 311, 34; B. 33, 1923). **o-Oxyphenylharnstoff** $NH_2CONH[2]C_6H_4[1]OH$, F. 154°. **o-Oxyphenylsulfoharnstoff** $NH_2CSNH[2]C_6H_4[1]OH$, F. 161°.

**Die Condensationen der o-Amidophenole:** 1. Das o-Amidophenol liefert mit Carbonsäuren: Benzoxazole, z. B. mit Essigsäure das *μ-Methylbenzoxazol*; 2. mit Phosgen das *μ-Oxybenzoxazol* oder *Carbonylamidophenol*. Die letztere Verbindung entsteht auch aus o-Oxyphenylharnstoff (s. o.) beim Erhitzen, ebenso gibt 3. der o-Oxyphenylsulfoharnstoff (s. o.) beim Erhitzen das sog. o-*Oxyphenylsenföl*. 4. Das o-Oxaethylanisidin (s. o.) verwandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure in *Phenmorpholin* (s. d.). 5. Oxydationsmittel führen das o-Amido-

phenol in *Oxyphenoxazim* (s. d.) über. Mit Brenzcatechin (S. 190) condensirt sich o-Amidophenol zu *Phenoxazin* (s. d.) selbst.

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]OH\\ [2]NH_2\end{matrix}\right. \xrightarrow{CH_3CO_2H} C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]O\\ [2]N\end{matrix}\right.\!\!\gg C.CH_3 \quad \mu\text{-Methylbenzoxazol, Aethenylamidophenol}$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]OH\\ [2]NH_2\end{matrix}\right. \xrightarrow{COCl_2} C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]O\\ [2]NH\end{matrix}\right.\!\!> CO \text{ od. } C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]O\\ [2]N\end{matrix}\right.\!\!\gg C.OH \quad \mu\text{-Oxybenzoxazol- od. Carbonylamidophenol}$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]OH\\ [2]NHCSNH_2\end{matrix}\right. \xrightarrow{-NH_3} C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]O\\ [2]N\end{matrix}\right.\!\!\gg CSH \quad \mu\text{-Sulfhydrobenzothiazol oder Oxyphenylsenföl}$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]OCH_2 \;\; OH\\ [2]NHCH_2\dot{C}H_2\end{matrix}\right. \xrightarrow{HCl} C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]O-\!\!-CH_2\\ [2]NH-\dot{C}H_2\end{matrix}\right. \quad \text{Phenmorpholin}$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]OH\\ [2]NH_2\end{matrix}\right. \xrightarrow{O} C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]-O-[1']\\ [2]-N=[2']\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\ [5']O\end{matrix}\right. \quad \text{Oxyphenoxazim.}$$

m-**Amidophenol,** F. 122⁰, aus m-Nitrophenol (B. **11**, 2101), aus der Oxaminsäureverbindung des m-Phenylendiamins (B. **28**, R. 30), durch Verschmelzen der Metanilsäure (S. 162) mit Aetznatron (B. **32**, 2112) und beim Erhitzen von Resorcin mit Salmiak und wässerigem Ammoniak auf 200⁰. **Monalkyl-m-amidophenole** (B. **27**, R. 953; vgl. B. **22**, R. 622). **Dimethyl-m-amidophenol** $C_6H_4(OH).N(CH_3)_2$, F. 87⁰; **Diaethyl-m-amidophenol,** Kp. gegen 280⁰. Das m-Amidophenol und seine Alkylderivate dienen zur Darstellung der *Rhodamin*farbstoffe (s. d.). Ueber die Einwirkung von Phosgen auf die alkylirten m-Amidophenole s. B. **29**, 501. m-**Phenol-trimethylammoniumhydroxyd** $C_6H_4[1]OH[3]N(CH_3)_3OH$ s. B. **29**, 1533.

p-**Amidophenol** schmilzt bei 184⁰ unter Zers. und sublimirt. Es entsteht 1. aus p-Nitrophenol; 2. aus *β*-Phenylhydroxylamin (S. 72); 3. aus Nitrobenzol in stark schwefelsaurer Lösung durch den electrischen Strom, eine Bildung, die auf die Umlagerung von zunächst entstandenem *β*-Phenylhydroxylamin zurückzuführen ist; 4. aus [5]-Amidosalicylsäure durch $CO_2$-Abspaltung. Mit Chromsäure oder $PbO_2$ und Schwefelsäure oxydirt, bildet es Chinon. Durch Chlorkalk entstehen aus ihm, wie auch aus seinen Halogensubstitutionsproducten: die Chinonchlorimide; p-Amidophenol wirkt auf Aldehyde und Ketone in verdünnter Essigsäure in derselben Weise und fast ebenso leicht wie Phenylhydrazin (B. **27**, 3005).

Aether des p-Amidophenols: **Methylaether,** p-*Anisidin*, F. 56⁰, Kp. 246⁰; **Propyl-, Allyl-, Isobutyl-, Amylaether** s. B. **34**, 1935.

p-**Amidophenetol,** p-**Phenetidin** $NH_2[4]C_6H_4[1]OC_2H_5$, Kp. 242⁰, p-**Acetamidophenetol** $CH_3CONH[4]C_6H_4[1]OC_2H_5$, F. 135⁰, aus dem p-Phenetidin durch Kochen mit Eisessig, findet als Antipyreticum unter dem Namen **Phenacetin** Anwendung. Bemerkenswert ist die Spaltung des Phenacetins durch 80—90 pctge. Schwefelsäure in Essigaether und p-Amidophenol (A. **309**, 233). Bei andauerndem Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (B. **31**, 2788) wird das Phenacetin in **Diacetylphenetidin** $(CH_3CO)_2NC_6H_4OC_2H_5$, F. 54⁰, $Kp._{12}$ 182⁰, übergeführt, welches dem Phenacetin ähnlich wirkt, ebenso wie das p-**Aethoxyphenylsuccinimid,** *Pyrantin* $(CH_2CO)_2NC_6H_4OC_2H_5$, F. 155⁰, welches indessen die nachtheiligen Wirkungen des Phenacetins nicht haben soll (B. **29**, 84). p-**Phenetolcarbamid** $NH_2CO.NH[4]C_6H_4[1]OC_2H_5$ (B. **28**, R. 78, 83) schmeckt sehr süss.

m-**Oxydiphenylamin,** $C_6H_5NH[3]C_6H_4[1]OH$, F. 82⁰, Kp. 340⁰ und p-**Oxydiphenylamin,** F. 70⁰, Kp. 330⁰, entstehen aus Resorcin (S. 192) und Hydrochinon durch Erhitzen mit Anilin und Chlorzink (B **22**, 2909; Homologe s. C. 1902 I, 578). $p_2$-**Dioxydiphenylamin** $NH[C_6H_4[4](OH)]_2$, F. 174⁰, wird aus Hydrochinon (S. 194) durch Erhitzen mit Ammoniak oder mit p-Amidophenol erhalten (B. **32**, 689). Die Oxydiphenylamine stehen in naher Be-

ziehung zu den Indophenolfarbstoffen (s. Chinone S. 208). **p$_2$-Dimethylamidooxydiphenylamin** $N(CH_3)_2C_6H_4NHC_6H_4OH$, F. 161⁰, s. B. **35**, **3085**.

**Diamidophenole.** [2,4]-**Diamidophenol** $(NH_2)_2[2,4]C_6H_3[1]OH$, aus [2,4]-Dinitrophenol, durch elektrolytische Reduction von m-Dinitrobenzol oder m-Nitranilin in Schwefelsäure (B. **26**, 1848). Die freie Base ist sehr zersetzlich. Salze werden unter dem Namen *Amidol* in der Photographie als Entwickler gebraucht. 4,6- und 2,5-**Diamidophenol** entstehen aus den Nitroamidophenolen, die man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf o- und p-Nitrodiazoimide (S. 126) erhält (B. **30**, 2096; **31**, 2403). **m-Anilido-p-phenetidin** $C_6H_5NH[3]C_6H_3\begin{cases}[1]OC_2H_5\\ [4]NH_2\end{cases}$, Bildung s. unten unter Hydrazinphenole.

**Pikraminsäure**, [2]-**Amido-[4,6]-dinitrophenol** $(NH_2)(NO_2)_2C_6H_2OH$. F. 165⁰, bildet rothe Nadeln und wird durch Eindampfen einer mit Schwefelammonium versetzten alkoholischen Pikrinsäurelösung erhalten.

[2,4,6]-**Triamidophenol** $(NH_2)_3C_6H_2OH$ entsteht aus Pikrinsäure bei der Einwirkung von Jodphosphor oder von Zinn und Salzsäure (B. **16**, **2400**). In freiem Zustande aus seinen Salzen ausgeschieden, zersetzt es sich sehr rasch. Verbindet sich mit 3 Aeq. der Säuren zu gut krystallisirenden Salzen. Das HJ-Salz $C_6H_3O(NH_2)_3.3HJ$ krystallisirt in farblosen Nadeln. Die Salze färben schwach alkalische Lösungen schön blau. Fügt man zu der Lösung des HCl-Salzes Eisenchlorid, so färbt sie sich tiefblau und es scheiden sich braun-blaue metallisch glänzende Nadeln von salzsaurem Amido-diimidophenol oder Diamidochinonimid (S. 208) aus, welche sich in Wasser mit schöner blauer Farbe lösen. Ein isomeres Triamidophenol ist durch Reduction von Dichinoyltrioxim erhalten worden (B. **30**, 183).

[2,3,4,5]-**Tetramidoanisol** $(NH_2)_4C_6HOCH_3$ (B. **25**, 282).

**Diazophenole.** **Phenoldiazochloride** $HO.C_6H_4N_2Cl$ entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidophenolchlorhydrate. Die freien Diazohydrate der o- und p-Amidophenole anhydrisiren sich, indem wahrscheinlich unter Umlagerung in chinoïde Formen die gelbgefärbten sog. *Chinondiazide* entstehen (vg. Bd. I, die Formel des Diazomethans, und B. **35**, 888):

$$\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}\!>C_6H_4=O \qquad \overset{N}{\underset{N}{\vdots}}\!>C_6H_2Cl_2=O \qquad \overset{N}{\underset{N}{\vdots}}\!>C_6H_3(NO_2)=O$$

**p-Diazophenolcyanid** $HO[4]C_6H_4N_2.CN$ aus dem Chlorid mit Cyankali, gelbe Nädelchen, wird durch Kali zum Kaliumsalz der **Diazophenolcarbonsäure** $HOC_6H_4N_2COOH$ verseift.

**Dibromphenoldiazosulfosäure** $C_6H_2Br_2(OH).N_2SO_3H + 2H_2O$ wird aus ihrem Kaliumsalz, dem Einwirkungsproduct von Kaliumsulfit auf Dibromphenoldiazochlorid, gewonnen.

**p-Phenoldiazomercaptanhydrosulfid** $C_6H_4(OH).N_2SH,SH_2$, rothe Nadeln, F. 75⁰ u. Z., aus Diazophenollösungen mit Schwefelwasserstoff (B. **28**, **3250**).

**Hydrazinphenole.** Die freien Hydrazinphenole sind sehr unbeständig. **o-Hydrazinanisol** $NH_2NH[2]C_6H_4[1]OCH_3$, F. 43⁰, Kp. 240⁰ (A. **221**, 314). Durch Reduction der Alkylaether der Oxyazobenzole oder Azophenole entstehen Benzol-p-hydrazophenolaether, die mit Zinnchlorür und Salzsäure die Semidinumlagerung (S. 135) zeigen, z. B. geht das **Benzol-p-hydrazophenetol** in m-Aethoxy-o-amido-diphenylamin über (B. **27**, 2700; **28**, R. 753; **29**, 2680):

$$C_6H_5NHNH[1]C_6H_4[4]OC_2H_5 \longrightarrow \left.\begin{matrix}C_6H_5NH[1]\\ NH_2[2]\end{matrix}\right\}C_6H_3[5]OC_2H_5.$$

**Azoxyphenole.** **p-Oxyazoxybenzol** $C_6H_5(N_2O)C_6H_4[4]OH$, F. 156⁰, wird durch Vereinigung von p-Nitrosophenol mit β-Phenylhydroxylamin unter

Wasseraustritt erhalten; es entsteht ferner bei der Einwirkung von Natronlauge auf Nitrosobenzol bei 100° neben 2 isomeren **o-Oxyazoxybenzolen**, F. 76° und 108°. Durch Oxydation mit Permanganat werden die Oxyazoxybenzole zu Isodiazobenzolkalium (S. 115) abgebaut: $C_6H_5(N_2O)C_6H_4OH \rightarrow C_6H_5N_2OK$ (B. **35**, 1614).

**Azophenole, Oxyazobenzole.** Bildungsweisen. 1. Aus Diazosalzen und einwerthigen Phenolen, m-Dioxybenzolen, m-Amidophenolen und m-Phenolsulfosäuren:

$$C_6H_5N_2.NO_3 + C_6H_5OH = C_6H_5N{=}N[1]C_6H_4[4]OH.$$

Man lässt die Diazosalzlösung in die alkalische Phenollösung einfliessen unter Kühlung und Rühren, wobei neben Phenolazobenzol: o,p-Phenoldisazobenzol auftritt. Mit wässerigem Phenol bildet Diazobenzolsulfat Phenylaether. Wie bei den Amidoazoverbindungen, stellt sich die eintretende Diazogruppe auch bei den Phenolen mit Vorliebe in die p-Stellung, und wenn diese besetzt ist, in o-Stellung zum Hydroxyl (B. **17**, 876; **21**, R. 814).

2. Aus Diazoamidobenzolen beim Erhitzen mit einwerthigen Phenolen, wie auch mit Resorcin (B. **20**, 372, 904, 1577):

$$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + C_6H_5.OH = C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH + C_6H_5.NH_2.$$

3. Durch molekulare Umlagerung von Azoxybenzolen beim Erhitzen mit Schwefelsäure (B. **14**, 2617):

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5N \end{matrix}\right\rangle O \longrightarrow C_6H_5N_2.C_6H_4.OH$$

Azoxybenzol Oxyazobenzol.

4. Aus Nitrophenolen durch Reduction mit alkoholischer Kalilauge. 5. Durch Einwirkung von Anilinen auf Nitrosophenole. 6. Aus Amidoazobenzolen und aus Azobenzolsulfosäuren.

Constitution: Für die Oxyazoverbindungen kommt ähnlich wie für die Nitrosophenole (S. 181) neben der normalen die vom Chinon abgeleitete Pseudoform von Chinonphenylhydrazonen in Betracht:

$$C_6H_4\begin{cases}OH \\ N{:}NC_6H_5,\end{cases} \quad C_6H_4\begin{cases}{:}O \\ {:}NNHC_6H_5\end{cases} \text{ oder } C_6H_4\begin{cases}O \\ \dot{N}NHC_6H_5\end{cases}.$$

Oxyazobenzol Chinonphenylhydrazon.

Die o- und p-Oxyazobenzole zeigen in dieser Beziehung Unterschiede (vgl. B. **29**, 2361; **33**, 1302; C. 1900 I, 30; II, 372). Bei den o-Oxyazoverbindungen ist die Hydrazonform die stabilere. Die p-Verbindungen sind in freiem Zustande wahrscheinlich auch als Hydrazone aufzufassen, haben jedoch grössere Neigung in die Oxyazoform überzugehen, von der sich die Salze und Aether ableiten (vgl. B. **32**, 3089; C. 1900 I, 179; s. auch Naphtochinonhydrazone). Für die Hydrazonformel der freien p-Oxyazobenzole spricht übrigens auch ihre Reactionsfähigkeit mit Benzhydrolen (vgl. S. 202 und B. **33**, 2858).

**p-Oxyazobenzol, Benzol-p-azophenol** $C_6H_5N{=}N[1]C_6H_4[4]OH$, F. 148°, krystallisirt in orangegelben Nadeln. Es entsteht nach den genannten Bildungsweisen der Oxyazoverbindungen. Mit Phosphorpentachlorid und darauf mit Wasser behandelt liefert es den Phosphorsäureester $PO(OC_6H_4N_2C_6H_5)_3$, F. 148° (B. **24**, 365; vgl. B. **35**, 1622). **Benzol-p-azophenetol**, F. 77° (B. **25**, 994). **p-Azophenol** $HO[4]C_6H_4[1]N_2[1]C_6H_4[4]OH$, F. 204°, bildet hellbraune Krystalle. Es entsteht: aus p-Nitro- und Nitrosophenol durch Schmelzen mit Aetzkali, durch Paarung von Diazophenolnitrat mit Phenol, ferner aus p-Oxyazobenzolsulfosäure (B. **15**, 3037).

o-**Oxyazobenzol,** F. 83°, ist im Gegensatz zu dem p-Derivat mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; es entsteht neben dem p-Oxyazobenzol in geringer Menge aus Benzoldiazoniumsalzen und Phenol (B. **33**, 3189), sowie durch Umlagerung des Azoxybenzols (C. 1903 I, 324, 1082); es bildet sich ferner bei der Einwirkung von Natronlauge auf Nitrosobenzol neben den Oxyazoxybenzolen (s. oben S. 185) u. a. K. (B. **33**, 1939). Sein Methylaether, *Benzaso-o-anisol*, F. 41°, aus o-Anisidin und Nitrosobenzol synthetisch erhalten, liefert durch Verseifung mit $Al_2Cl_6$ ebenfalls das o-Oxyazobenzol (B. **33**, 3190).

m, m[1]-**Dioxyazobenzol,** m-*Azophenol*, F. 205°, lässt sich entweder aus m-Azoanilin (S. 133) mittelst der Diazoverbindung oder aus m-Nitrophenol durch electrolytische Reduction gewinnen (C. 1902 II, 1182; 1903 I, 1221).

Ueber Azo- und Diazoverbindungen der Kresole s. B. **17**, 351.

Die Sulfosäuren der Oxyazobenzole sind Farbstoffe, z. B. **p-Sulfobenzol-p-azophenol** $SO_3H[4]C_6H_4[1]N{=}N[1]C_6H_4[4]OH$, aus p-Oxyazobenzol und Schwefelsäure und aus p-Diazobenzolsulfosäure mit Phenolnatrium, bildet das *Tropaeolin* Y (von yellow) des Handels (B. **11**, 2192); vgl. auch Resorcin.

**Sulfosäuren des Phenols.** Die Sulfurirung des Phenols erfolgt unter Vertretung der o- und p-Wasserstoffatome, wie die Nitrirung (die Sulfogruppen treten zu einander in Metastellung), nach dem Schema:

$$C_6H_5OH \left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]OH\\ [2]SO_3H\end{array}\right. \\ \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]OH\\ [4]SO_3H\end{array}\right. \end{array} \right\} \longrightarrow C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]OH\\ [2]SO_3H\\ [4]SO_3H\end{array}\right. \longrightarrow C_6H_2\left\{\begin{array}{l}[1]OH\\ [2]SO_3H\\ [4]SO_3H\\ [6]SO_3H\end{array}\right.$$

o- und p-**Phenolsulfosäure** entstehen beim Lösen von Phenol in concentrirter Schwefelsäure, erstere bildet sich vorherrschend bei mittlerer Temperatur und geht beim Erwärmen, schon beim Kochen mit Wasser, sehr leicht in die p-Säure über. Ebenso leicht wird die o-Phenetolsulfosäure beim Erwärmen auf 100° in p-Phenetolsulfosäure umgelagert (B. **27**, R. 591).

Man trennt o- und p-Phenolsulfosäure mittelst der Kaliumsalze, von denen das Kaliumsalz der p-Sulfosäure wasserfrei in hexagonalen Tafeln zuerst krystallisirt; später krystallisirt das Salz der Orthosäure $C_6H_4(OH).SO_3K + 2H_2O$ in Prismen, die an der Luft leicht verwittern (A. **205**, 64). Die p-Säure entsteht auch durch Umlagerung der Phenylschwefelsäure (S. 174). — Die freien Säuren können beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösungen krystallisirt erhalten werden. Die Lösung der Orthosäure findet unter dem Namen Aseptol als Antisepticum Anwendung (B. **18**, R. 506). Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit $MnO_2$ und Schwefelsäure bildet die Parasäure Chinon. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bei 310° gibt die Orthosäure Brenzcatechin oder o-Dioxybenzol; die Parasäure reagirt noch nicht bei 320° und bildet bei höheren Temperaturen Diphenole (s. Diphenyl).

Durch Jodiren der Parasulfosäure entsteht [2,6]-**Dijod-p-phenolsulfosäure** $C_6H_2J_2(OH).SO_3H$, die unter dem Namen *Sozojodol* als Antisepticum Anwendung findet (B. **21**, R. 250).

m-[1,3]-**Phenolsulfosäure,** entsteht beim Erhitzen von m-Benzoldisulfosäure (S. 160) mit Kalilauge auf 170—180° (B. **9**, 969). Die freie Säure enthält 2 Mol. $H_2O$. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie schon bei 250°

**Resorcin.** Erhitzt man p-Benzoldisulfosäure mit Aetzkali, so entsteht anfangs **ebenfalls** Meta-phenolsulfosäure, die weiter Resorcin bildet.

**Phenol-[2,4]-disulfosäure,** die Entstehung aus Phenol und o- und p-Phenolsulfosäure s. o. das Schema. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt.

**Phenol-[2,4,6]-trisulfosäure,** aus Phenol mit conc. $SO_4H_2$ und $P_2O_5$. Sie krystallisirt mit $3^1/_2$ $H_2O$ in dicken Prismen.

**Amidophenolsulfosäuren,** B. **28**, R. 378, 399.

## Thioverbindungen des Phenols.

**Mercaptane. Thiophenol,** *Phenylmercaptan [Phenthiol]* $C_6H_5SH$, Kp. 169°, $D._{14}$ 1,078, eine bewegliche widerlich riechende Flüssigkeit. Es entsteht 1. aus Phenol mit $P_2S_5$ (Z. f. Ch. 1867, 193); 2. aus benzolsulfosaurem Natrium mit Kaliumhydrosulfid (B. **17**, 2080); 3. durch Reduction des Benzolsulfochlorids oder der Benzolsulfinsäure mit Zink und Schwefelsäure (C. 1900 I, 252; B. **32**, 1147); 4 aus Phenyldithiokohlensäureester (s. u.). 5. Aus Phenylmagnesiumbromid (S. 157) mit Schwefel (C. 1903 II, 564, 620). Infolge seiner Neigung unter H-Abgabe in Phenyldisulfid überzugehen wirkt das Thiophenol häufig als Reductionsmittel (vgl. B. **29**, R. 979). **Thiophenolquecksilber** $(C_6H_5S)_2Hg$. **Thiophenylacetal** $C_6H_5.S.CH_2CH(OC_2H_5)_2$, Kp. 273° (B. **24**, 160). **Thiophenylaceton,** F. 34°, Kp. 266° (B. **24**, 163); mercaptal- und mercaptolartige Verbindungen des Thiophenols s. B. **24**, 234; **28**, 1120; A. **258**, 161. **Orthothioameisensäurephenylester** $CH(SC_6H_5)_3$, F. 39° (B. **25**, 347, 361), **Phenylthio-kohlensäureester** $C_6H_5S.CO_2C_2H_5$, Kp. 260° (B. **19**, 1228), **Phenyldithiokohlensäureester** $C_6H_5S.CSOR$, aus Diazobenzolchlorid und Kaliumxanthogenat: eine allgemeine Reaction (vgl. C. 1900 I, 252). Durch Verseifen entsteht daraus Thiophenol. Es ist dies neben der Reduction der Sulfinsäuren (s. o.) die bequemste Darstellungsmethode der Thiophenole. **Diazobenzolthiophenylaether** $C_6H_5N_2.SC_6H_5$, Oel, entsteht aus Diazobenzolchlorid und Phenylmercaptan (B. **28**, 3237).

o-**Thiokresol,** F. 15°, Kp. 188°, m-, flüssig, Kp. 195—205°, p-, F. 43°, Kp. 194° (C. 1902 II, 447). **Thiocymol** $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3SH$ s. Carvacrol S. 172. Weitere Thiophenole vgl. B. **32**, 1147.

o-**Nitrothiophenol** $NO_2[2]C_6H_4SH$, F. 45°, lässt sich aus o-Nitrochlorbenzol mit Schwefelnatrium leicht gewinnen; es oxydirt sich sehr leicht zu dem Disulfid $(NO_2[2]C_6H_4)_2S_2$, F. 198°, welches auch aus $o_2$-Dinitrobenzol mit Schwefelnatrium, sowie aus o-Nitrochlorbenzol mit Alkalipolysulfiden entsteht; ebenso wird p-Nitrochlorbenzol in p-**Nitrophenyldisulfid** $(NO_2[4]C_6H_4)_2S_2$ übergeführt. Durch Oxydation dieser Disulfide mit Salpetersäure erhält man die entsprechenden Nitrobenzolsulfosäuren (J. pr. Ch. [2] **66**, 551).

Von den Substitutionsproducten des Thiophenols möge ferner das o-**Amidothiophenol** seiner heterocyclischen Condensationsproducte wegen hervorgehoben werden. o-**Amidothiophenol** $NH_2[2]C_6H_4[1]SH$, F. 26°, Kp. 234°, entsteht aus dem Chlorid der Orthonitrobenzolsulfosäure, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Leichter gewinnt man es aus dem Benzenyl-o-amidothiophenol (s. d.) durch Schmelzen mit Kalihydrat (B. **20**, 2259). m-**Amidothiophenol** (B. **27**, 2816).

**Die Condensationen der** o-**Amidothiophenole** (vgl. o-Diamine S. 106 und o-Amidophenole S. 182). 1. o-Amidothiophenol geht beim Erhitzen mit Carbonsäuren, mit Säurechloriden oder Säureanhydriden in *Benzothiazole* (s. d.) über. 2. Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester entsteht aus o-Amidothiophenol: *μ-Oxybenzothiazol* (s. d.) oder *Carbonylamidothiophenol.*

3. Mit Schwefelkohlenstoff bildet sich *μ-Sulfhydrobenzothiazol* (s. d.). 4. Salpetrige Säure wandelt es in das o-*Phenylendiazosulfid* (s. d.) um, welches beim Erhitzen auf 200—220° Diphenylendisulfid (S. 192) gibt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_4\{[1]SH, [2]NH_2\}$ o-Amidothiophenol | $\xrightarrow{CH_3CO_2H}$ | $C_6H_4\{[1]S, [2]N\}\geqslant C.CH_3$ | *μ*-Methylbenzothiazol Aethenylamidothiophenol |
| | $\xrightarrow{ClCO_2C_2H_5}$ | $C_6H_4\{[1]S, [2]N\}\geqslant C.OH$ od. $C_6H_4\{[1]S, [2]NH\}>CO$ | *μ*-Oxybenzothiazol oder Carbonylamidothiophenol |
| | $\xrightarrow{CS_2}$ | $C_6H_4\{[1]S, [2]N\}\geqslant C.SH$ | *μ*-Sulfhydrobenzothiazol |
| | $\xrightarrow{NOOH}$ | $C_6H_4\{[1]S, [2]N\}\geqslant N$ | o-Phenylendiazosulfid. |

Ueber die Condensation des o-Amidothiophenols mit Brenzcatechin zu *Thiodiphenylamin* s. S. 191.

**Sulfide. Phenyldisulfid** $(C_6H_5)_2S_2$, F. 61°, Kp. 310°, entsteht leicht durch Oxydation von Thiophenol mit Chromsäuremischung, in ammoniakalischer Lösung schon durch den Luftsauerstoff; ferner aus Natriumthiophenol mit Jod, Erhitzen von Thiophenol mit Benzolsulfinsäure, Erhitzen von Thiophenol oder Phenylsulfid mit Schwefel u. a. m. Durch Reductionsmittel wird es in 2 Mol. Thiophenol, durch alkoholisches Kali in Thiophenolkalium und benzolsulfinsaures Kalium gespalten.

**Phenylsulfid** $(C_6H_5)_2S$, Kp. 292°, D. 1,12, ist eine lauchartig riechende, farblose Flüssigkeit. Es entsteht 1. Durch Destillation von Phenol mit $P_2S_5$ neben Thiophenol, 2. von benzolsulfosaurem Natrium mit $P_2S_5$; 3. durch Erhitzen von Schwefel mit Diphenylsulfon (Darstellungsmethode), in welches es andrerseits durch Oxydation übergeführt werden kann (B. **26**, 2816); 4. durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Schwefel (B. **27**, 1771). 5. Ferner werden Phenylsulfid und seine Homologen leicht gewonnen durch Erhitzen der aromatischen Bleimerkaptide mit Halogen-, am besten Brombenzolen (B. **28**, 232). Beim Durchleiten der Dämpfe von Phenylsulfid durch ein glühendes Rohr entsteht *Diphenylensulfid* oder *Dibenzothiophen* (s. d.).

**Amidophenylsulfide oder Thioaniline.** Bildungsweisen. 1. Durch Reduction von Nitrophenylsulfiden (vgl. B. **29**, 2362). 2. Durch Erhitzen von Anilinen mit Schwefel und Eintragen von Bleiglätte (B. **4**, 384). 3. Alkylirte symmetrische p-Tetraalkyldiamidophenylsulfide werden aus Dialkylanilinen durch Einwirkung von Chlorschwefel erhalten. Durch Silbernitrat und Ammoniak werden die Tetraalkylverbindungen entschwefelt unter Bildung von sym. p-Tetraalkyldiamidodiphenyloxyden, wie $O[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$ (B. **21**, 2056). Durch Erhitzen der methylirten Thioaniline, wie Thio-p-toluidin, mit Schwefel auf höhere Temperatur entstehen Thiazolverbindungen, wie *Dehydrothiotoluidin* (s. Benzothiazole).

$p_2$-**Diamidodiphenylsulfid, Thioanilin** $S[C_6H_4NH_2]_2$, F. 105°; $o_2$-**Diamidodiphenylsulfid**, F. 93° (B. **27**, 2807); isomere Thioaniline, F. 80° und 86°, s. B. **29**, 2774. **Thio-p-toluidin, Diamidoditolylsulfid** $S[C_6H_3(CH_3)NH_2]_2$, F. 103°.

Die Natriumsalze der Sulfosäuren, des Thio- und *Dithiotoluidins* färben ungebeizte Baumwolle grüngelb, sie sind sog. substantive Baumwollfarbstoffe (B. **21**, R. 877). Die Bisdiazosalze des Thio-p-toluidins, die sich auf der Faser darstellen lassen, liefern mit Naphthylaminsulfosäuren braunrothe Disazofarbstoffe (B. **20**, 664).

**Thiodiphenylimide.** Von dem einfachsten dieser heterocyclischen Körper, dem *Thiodiphenylamin* $S\{[1]C_6H_4[2], [1]C_6H_4[2]\}NH$ leitet sich der werthvolle Farb-

stoff *Methylenblau* ab. Die Thiodiphenylamingruppe wird später bei den Heterosechsringverbindungen besprochen.

**Thioanisol** $S(C_6H_4OCH_3)_2$, F. 46°, und verwandte Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Thionylchlorid oder Chlorschwefel und Aluminiumchlorid auf Phenolaether (B. **27**, 2540).

**Phenylselenide** und **-telluride** erhält man leicht aus den Quecksilberdiphenylverbindungen mit Selen und Tellur: **Diphenylselenid** $(C_6H_5)_2Se$, $Kp._{14}$ 163°, wird auch durch Erhitzen von Selen mit Diphenylsulfon unter Entweichen von Schwefeldioxyd erhalten; durch weiteres Erhitzen mit Selen bildet es **Diphenyldiselenid** $(C_6H_5)_2Se_2$, F. 63°, $Kp._{11}$ 203°, das durch Reduction in 2. Mol. **Phenylselenhydrat** $C_6H_5SeH$, F. 183°, gespalten wird. **Diphenyltellurid** $(C_6H_5)_2Te$, $Kp._{10}$ 174°, s. B. **28**, 1670; **29**, 428. Weitere aromatische Selen- und Tellurverbindungen s. B. **30**, 2821.

## Zweiwerthige Phenole.

Mehrere Vertreter dieser Körperklassen finden sich in Pflanzen oder sind aus Pflanzenstoffen als Spaltungsproducte erhalten worden. Technisch ist besonders das *Resorcin* oder m-Dioxybenzol wichtig.

Die allgemeinen Bildungsweisen der zweiwerthigen Phenole entsprechen denjenigen der einwerthigen Phenole: 1. Aus Amidophenolen durch die Diazoverbindungen. 2. Durch Schmelzen a) der einwerthigen Monohalogenphenole, b) der Halogenbenzolsulfosäuren, c) der Phenolsulfosäuren und Benzoldisulfosäuren mit Kalihydrat (S. 177, 159, 186). 3. Aus Dioxybenzolcarbonsäuren beim Erhitzen für sich oder mit Kalk oder Baryt.

4. o- und p-Dioxybenzole entstehen auch durch Reduction der ihnen entsprechenden Chinone.

Verhalten. Das Verhalten der Dioxybenzole ist wesentlich bedingt durch die Stellung der beiden Hydroxylgruppen zueinander. Die drei einfachsten Dioxybenzole:

Brenzcatechin [1,2], Resorcin [1,3], Hydrochinon [1,4]

sind daher typische Vertreter der drei Gruppen zweiwerthiger Phenole. An ihnen wird zweckmässig das Verhalten derartiger Verbindungen erläutert. Die zweiwerthigen Phenole können mit Chlor in *hydroaromatische Ketochloride* umgewandelt werden, deren Kohlenstoffring sich leicht aufspalten lässt (vgl. S. 40). Mit Chloroform und Alkalilauge liefern sie Dioxyaldehyde, mit Tetrachlorkohlenstoff und Alkalilauge, sowie auch beim Erhitzen mit Alkalicarbonatlösungen: Dioxycarbonsäuren.

**Brenzcatechingruppe.** Alle o-Dioxybenzole färben sich mit Eisenchlorid grün. Sie zeichnen sich ferner vor den m- und p-Verbindungen durch die Fähigkeit aus, leicht unter Ersatz der Hydroxylwasserstoffatome cyclische Ester zu bilden.

**Brenzcatechin, Pyrocatechin,** o-*Dioxybenzol,* [1,2-*Phenol*] $C_6H_4$[1,2]$(OH)_2$, F. 104°, Kp. 245°, ist zuerst durch trockene Destillation von *Catechin,* dem Safte von *Mimosa catechu,* erhalten worden (Reinsch 1839) und bildet sich ebenso aus *Moringagerbsäure.*

Es entsteht beim Schmelzen vieler Harze mit Kalihydrat, findet sich im *Kino,* dem eingekochten Safte verschiedener Arten von *Pterocarpus, Butea* und *Eucalyptus,* tritt im Steinkohlentheer (B. **35**, 4324) und im Buchenholztheer auf und wird auch als Nebenproduct bei der Bereitung von Paraffin aus bituminösen Schiefer auf Grube Messel bei Darmstadt u. a. O. gewonnen. **Brenzcatechinschwefelsäure** kommt im Pferde- und im Menschenharn vor.

Künstlich entsteht es: 1. aus Phenol durch Oxydation mit $H_2O_2$; 2. durch Destillation der Protocatechusäure oder [$1CO_2H$,3,4]-Dioxybenzoësäure; 3. beim Schmelzen von [1,2]-Chlorphenol, [1,2]-Bromphenol (B. **27**, R. 951 D. R. P. 76597), [1,2]-Benzoldisulfosäure und [1,2]-Phenolsulfosäure mit Kalihydrat; 4. aus Guajacol, dem Brenzcatechinmonomethylaether (s. d.), durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 200°.

Seine alkalischen Lösungen färben sich an der Luft zuerst grün, dann blau und schwarz. Aus der wässerigen Lösung wird durch Bleiacetat ein weisser Niederschlag $C_6H_4O_2Pb$ gefällt, eine Reaction, die weder Resorcin noch Hydrochinon zeigt. In ähnlicher Weise ist die Bildung von Antimonylverbindungen für o-Dioxybenzole characteristisch z. B. Brenzcatechinantimonylhydroxyd $C_6H_4O_2.SbOH$ (C. 1898 II, 598). Das Brenzcatechin reducirt Silberlösung schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung erst beim Erwärmen. In Eisessiglösung wird Brenzcatechin durch Chlor in Tetrachlorbrenzcatechin, Tetrachlor-o-chinon (S. 204) und *Hexachlor*-o-*diketo*-R-*hexen* (S. 40) umgewandelt. In aetherischer Lösung oxydirt salpetrige Säure es zu *Dioxyweinsäure.* Ueber die Heteroringbildungen aus Brenzcatechin s. S. 191 die schematische Uebersicht. Mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure erhitzt liefert es *Alizarin* (s. d.) und *Hystazarin* (s. d.), vgl. Protocatechualdehyd und Protocatechusäure.

**Aether. Brenzcatechinmethylaether, Guajacol** HO[1]$C_6H_4$[2]$OCH_3$, F. 28°, Kp. 250°, findet sich im Kreosot aus Buchenholztheer (B. **28**, R. 156). Er entsteht aus Brenzcatechin mit Kalihydrat und methylschwefelsaurem Kalium bei 180°, sowie durch Erhitzen von vanillinsaurem Calcium und aus Veratrol (B. **28**, R. 362). Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid smaragdgrün (vgl. Vanillin) **p-Nitrosoguajacol** $C_6H_3$[2,1]$(OCH_3)(OH)$[4]NO, aus Guajacol mit Natriumalkoholat und Aethylnitrit, gibt bei der Oxydation **Nitro-,** bei der Reduction **Amido-guajacol** $C_6H_3(OCH_3)(OH)NH_2$ (B. **30**, 2444).

**Dimethylaether, Veratrol** $C_6H_4$[1,2]$(OCH_3)_2$, F. 15°, Kp. 205°, aus Guajacolkalium und Jodmethyl, aus Veratrumsäure durch Erhitzen mit Kalk.

**Brenzcatechinmethylen- und -aethylenaether,** Kp. 173° und 216°. **Glyoxaldibrenzcatechin** $(C_6H_4O_2)CH.CH(O_2C_6H_4)$, F. 89°, aus Acetylentetrabromid und Brenzcatechinnatrium, gibt bei der Hydrolyse, wahrscheinlich unter Zwischenbildung von Glyoxalmonobrenzcatechin $(C_6H_4O_2)CH.CHO$ o-**Oxyphenoxyessigsäure** $OHC_6H_4O.CH_2COOH$, F. 131°, die auch direkt aus Mononatriumbrenzcatechin und Chloressigsäure entsteht (J. pr. Ch. [2] **61**, 345; C. 1900 II, 327) und leicht in ihr **Lakton** $C_6H_4<\begin{matrix}O-CH_2\\O-CO\end{matrix}$, F. 55°, Kp. 243°, übergeht. **Aethenbrenzcatechin** $C_6H_4<\begin{matrix}O-CH\\O-CH\end{matrix}$ und **Propenbrenzcatechin**

entstehen aus o-Oxyphenoxyacetaldehyd und o-Oxyphenoxyaceton mit Acetylchlorid oder $P_2O_5$ (C. 1899 II, 620).

**Mono- und Dibenzoylester**, F. 130° und 84° (B. **26**, 1076; A. **210**, 261). **Brenzcatechinsulfit**, Kp. 211° (B. **27**, 2752); **Brenzcatechinchlorphosphin**, F. 130°; **Brenzcatechinoxychlorphosphin**, F. 35° (B. **27**, 2569), s. u.

**Kohlensäureester** $C_6H_4\{[1]O, [2]O\}>CO$, F. 118°, Kp. 227°, aus Brenzcatechinkalium und $ClCO_2C_2H_5$, wird durch Erwärmen mit Alkoholen oder Aminbasen leicht aufgespalten zu o-Oxyphenylkohlensäureestern bez. Carbaminsäure-o-oxyphenolestern; mit Hydrazinhydrat liefert er **Brenzcatechinkohlensäurehydrazid** $HOC_6H_4OCONHNH_2$, welches in alkoholischer Lösung leicht mit Aldehyden, nicht aber mit Ketonen reagirt (B. **18**, 697; A. **226**, 84; **300**, 135; **317**, 190).

**Oxalester** $C_6H_4\{O.CO, O.CO\}$, F. 185°, aus Brenzcatechinnatrium und Oxalaethylestersäurechlorid (B. **35**, 3452).

Heteroringbildungen aus Brenzcatechin. Unter Ersatz der beiden Hydroxylwasserstoffatome des Brenzcatechins entstehen *cyclische Ester* mit $SOCl_2$, $PCl_3$, $POCl_3$, $COCl_2$, Aethylenbromid u. a. m. (s. oben). o-Phenylendiamin, o-Amidophenol und o-Amidothiophenol condensiren sich mit Brenzcatechin zu *Phenazin*, *Phenoxazin* und *Thiodiphenylamin*:

| Ausgang | Reagens | Produkt | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_4\{[1]OH, [2]OH\}$ | $SOCl_2$ | $C_6H_4\{[1]O, [2]O\}>SO$ | Brenzcatechinsulfit |
| | $PCl_3$ | $C_6H_4\{[1]O, [2]O\}>PCl$ | Brenzcatechinchlorphosphin |
| | $POCl_3$ | $C_6H_4\{[1]O, [2]O\}>POCl$ | Brenzcatechinoxychlorphosphin |
| | $COCl_2$ | $C_6H_4\{[1]O, [2]O\}>CO$ | Brenzcatechincarbonat |
| | $BrCH_2\ CH_2Br$ | $C_6H_4\{[1]O-CH_2, [2]O-CH_2\}$ | Brenzcatechinaethylenäther |
| | $C_6H_4[1,2](NH_2)_2$ | $C_6H_4\{[1]-N-[1], [2]-N-[2]\}C_6H_4$ | Phenazin |
| | $NH_2[2]C_6H_4[1]OH$ | $C_6H_4\{[1]-O-[1], [2]-NH-[2]\}C_6H_4$ | Phenoxazin |
| | $NH_2[2]C_6H_4[1]SH$ | $C_6H_5\{[1]-S-[1], [2]-NH-[2]\}C_6H_4$ | Thiodiphenylamin. |

**Homologe Brenzcatechine.** **Isohomobrenzcatechin** $CH_3[1]C_6H_3[2,3](OH)_2$, F. 47° (B. **24**, 4137). **Homobrenzcatechin** $CH_3[1]C_6H_3[3,4](OH)_2$, F. 51°, Kp. 251°, findet sich in Form seines 3-Methylaethers als **Kreosol** $CH_3[1]C_6H_3[3](OCH_3)[4]OH$, Kp. 221°, im Buchenholztheer neben Phlorol (B. **14**, **2005**; C. 1898 I, 1025). Kreosol entsteht auch neben Guajacol (s. o.) bei der Destillation des Guajakharzes. Höhere Homologe des Brenzcatechins wurden durch Behandlung von Brenzcatechin mit aliphatischen Alkoholen und Chlorzink gewonnen (B. **28**, R. 312; D. R. P. 78882). **Propylbrenzcatechin** $C_3H_7.C_6H_3(OH)_2$, F. 60° s. C. 1900 I, 812.

**Monothiobrenzcatechin** $C_6H_4[1,2](SH)(OH)$, F. 5°, Kp. 217°, wird durch Reduction von **Diphenoldisulfid** $[C_6H_4OH]_2S_2$ gewonnen, das beim Erhitzen von Phenolnatrium mit Schwefel entsteht.

Als ein Abkömmling des Dithiobrenzcatechins $C_6H_4(SH)_2$ ist das **Diphenylendisulfid** oder *Thianthren* $C_6H_4\{[1]S[1], [2]S[2]\}C_6H_4$, F. 158°, Kp. 360°, zu

betrachten. Es wird erhalten durch Kochen von Phenylsulfid mit Schwe aus Benzol, $SCl_2$ und Aluminiumchlorid oder Aluminiumquecksilber (C. 1 II, 648) sowie durch Erhitzen von Phenylendiazosulfid (S. 188). Durch Oxydation liefert es ein Disulfon $C_6H_4(SO_2)_2C_6H_4$; aus letzterem wird d Erhitzen mit Selen: Diphenylendiselenid, *Selenanthren* $C_6H_4:(Se_2):C_6H_4$, F. 181°, Kp.$_{11}$ 223°, gebildet (B. **29**, 435, 443).

**Resorcingruppe.** Das Resorcin und viele seiner Homologen verbinden sich mit Phtalsäureanhydrid zu *Fluoresceïnen* (s. d.). Eisenchlorid färbt die wässerigen Lösungen der m-Dioxybenzole dunkelviolett.

**Resorcin** $C_6H_4[1,3](OH)_2$, F. 118°, Kp. 276°, entsteht aus *Galbanumharz, Asa foetida,* und anderen Harzen beim Erhitzen mit Kali, bei der Destillation von Brasilienholzextract. Ferner wird es aus vielen m-Disubstitutionsproducten des Benzols, wie [1,3]-Chlor- und [1,3]-Jodphenol, [1,3]-Phenolsulfosäure, [1,3]-Benzoldisulfosäure u. a. beim Verschmelzen mit Kali oder Natron bei 230—280° erhalten, aus *Umbelliferon* entsteht es ebenfalls auf diesem Weg. Aber auch o- und p-Verbindungen (B. **7**, 115; **8**, 365) liefern mit Kali oder Natron verschmolzen, besonders bei höherer Temperatur, Resorcin, daher ist die Kalischmelze zu Ortsbestimmungen nicht brauchbar (S. 176). Technisch bereitet man das Resorcin aus m-Benzoldisulfosäure (J. pr. Ch. [2] **20**, 31

Eigenschaften und Verhalten. Das Resorcin krystallisirt in rhombischen Prismen oder Tafeln. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, nicht aber in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es schmeckt intensiv süss. Seine wässerige Lösung wird durch Bleiacetat nicht gefällt: Unterschied von Brenzcatechin.

Durch Natriumamalgam wird Resorcin in *Dihydroresorcin* (A. **278**, 2 oder m-*Diketohexamethylen* (B. **27**, 2129) verwandelt; Bromwasser gibt Tribromresorcin, F. 111°; Chlor in Eisessig führt es schliesslich in *Heptachlorresor* über (S. 40) (B. **26**, 498), das sich leicht aufspalten lässt. Durch Schmelzen mit Natron geht es in Phloroglucin, Brenzcatechin und *Diresorcin* $(HO)_2C_6H_3$-$C_6H_3(OH)_2$ über (B. **26**, R. 233). Durch Erhitzen mit Salzsäure erhält man aus Resorcin das Chlorhydrat eines *Triresorcins* $C_{18}H_{14}O_4$ (A. **289**, 61).

Aether und Ester. **Monomethylaether**, Kp. 243° (B. **16**, 151; J. pr. Ch. [2] **61**, 109). **Dimethylaether**, Kp. 214° (B. **10**, 868). **Diacetylester** Kp. 278° (B. **16**, 552). **Dikohlensäureester** $C_6H_4(OCO_2C_2H_5)_2$, Kp. 300° (B. **1** 697). **Dibenzoat**, F. 117° (A. **210**, 256). Das Resorcin verbindet sich auch mit Zuckerarten unter dem Einfluss von Salzsäure (B. **27**, 1356).

Erhitzt man Resorcin mit Phtalsäureanhydrid, so entsteht *Fluorescein*. Aus Resorcin und Natriumnitrit entsteht ein tiefblauer Farbstoff, der durch Säuren roth gefärbt wird: der Indicator *Lacmoïd* (B **17**, 2617; **18**, R. 1 mit salpetriger Säure enthaltender Salpetersäure die Farbstoffe *Resorufin* (s. d. und *Resazurin* (s. d.), Abkömmlinge des *Phenoxazins* (s. d.) (B. **23**, 718).

Durch Einwirkung von Diazosalzen auf wässerige oder alkalische Resorcinlösung entstehen Azofarbstoffe und Disazofarbstoffe, mit Diazobenzolnitrat oder -chlorid: **Benzolazoresorcin** $(C_6H_5N_2)C_6H_3(OH)_2$ (Constit. s. C. 1901 II, 767), *a*- und *β*-**Dibenzol-disazoresorcin** $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OH)_2$, (B. **15**, 2816; **16**, 2858; **17**, 880); mit dem Diazochlorid des Amidoazobenzols: **Azobenzolazoresorcine** $C_6H_5N_2.C_6H_4N_2.C_6H_3(OH)_2$ (B. **15**, 2817).

Bei Einwirkung von Amylnitrit auf die alkalische Lösung von Resorcin entsteht 4-**Nitrosoresorcin** $NO[4]C_6H_3[1,2](OH)_2$ (B. **35**, 4191); dagegen bildet sich in saurer Lösung sogleich **Dinitrosoresorcin**, *Dichinoyldioxim* $C_6H_2[1,3](OH)_2[4,6](NO)_2$ oder $C_6H_2O_2(NOH)_2$, gelbbraune Blättchen, bei 115° verpuffend; kommt in pastöser Form als *Solidgrün* oder *Chlorine* in den Handel (B. **20**, 3133). **Nitrosoresorcinmethylaether** $C_6H_3(OCH_3)(OH)NO$ s. B. **32**, 3421; **35**, 1475.

v-**Dinitroresorcin** $(NO_2)_2[2,4]C_6H_2[1,3](OH)_2$, F. 115°, durch Einwirkung von Salpetersäuredämpfen auf Resorcin. **Iso-dinitroresorcin**, *Styphninsäure*, *Oxypikrinsäure* $(NO_2)_2[4,6]C_6H_2[1,3](OH)_2$, F. 212°.

**Trinitroresorcin** $(NO_2)_3[2,4,6]C_6H[1,3](OH)_2$, F. 175°, entsteht durch Einwirkung kalter Salpetersäure auf Resorcin und verschiedene Gummiharze, wie *Galbanum* u. a. m., ferner durch Nitriren von m-Nitrophenol und verschiedenen Dinitrophenolen. Durch Eisenvitriol und Kalkwasser entsteht eine grüne Färbung (Pikrinsäure: blutroth). **Diaethylester**, F. 120° (C. 1903 II, 829), wird durch Zinn und Salzsäure zu **Triaminoresorcinaether** reducirt.

**Thioresorcin** $C_6H_4[1,3](SH)_2$, F. 27°, Kp. 243°, durch Reduction des Benzol-m-disulfosäurechlorids, gibt beim Erhitzen mit Phenylisocyanat ein Bisphenylcarbamat $C_6H_4(SCONHC_6H_5)_2$, F. 179° (B. **29**, R. 177; C. 1900 I, 252).

**Homologe Resorcine.** Von den nachfolgenden, mit ihren Schmelz- und Kochpunkten aufgeführten Körpern ist das weiter unten eingehender abgehandelte Orcin bei weitem am wichtigsten:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Orcin** . . . . . | $CH_3[1]C_6H_3[3,5](OH)_2$ | 107° | 289° | |
| **Kresorcin** . . . . | $CH_3[1]C_6H_3[2,4](OH)_2$ | 104° | 269° | (B. **19**, 136). |
| 2,6-**Dioxytoluol** . . . | $CH_3[1]C_6H_3[2,6](OH)_2$ | 64° | — | (B. **17**, 1963). |
| 2,4-**Dioxy-m-xylol** . . | $(CH_3)_2[1,3]C_6H_2[2,4](OH)_2$ | 147° | 149° | (B. **23**, 3114). |
| **m-Xylorcin** . . . . | $(CH_3)_2[1,3]C_6H_2[4,6](OH)_2$ | 125° | 277° | (B. **19**, 2318). |
| *β*-**Orcin** . . . . . | $(CH_3)_2[1,4]C_6H_2[3,5](OH)_2$ | 163° | 279° | |
| **Mesorcin** . . . . | $(CH_3)_3[1,3,5]C_6H(OH)_2$ | 149° | 275° | (A. **215**, 100). |
| **Di-tertiär-amylresorcin** | $(C_5H_{11})_2C_6H_2[1,3](OH)_2$ | 89° | — | (B. **25**, 2653). |

**Orcin**, 3,5-*Dioxytoluol* $CH_3[1]C_6H_3[3,5](OH)_2$ (B. **15**, 2995) findet sich in vielen Flechten der Gattung *Roccella* und *Lecanora* theils in freiem Zustand, theils als *Orcincarbonsäure* oder *Orsellinsäure*, theils als *Erythrin* oder *Diorsellinsäure-erythritester* (s. Bd. I). Es wird aus der Orsellinsäure durch trockene Destillation, oder durch Kochen mit Kalk erhalten.

Orcin entsteht auch durch Schmelzen von Aloëextract mit Aetzkali. Ferner ist Orcin aus 1,3,5-Dinitrotoluol und aus anderen Toluolderivaten erhalten worden (B. **15**, 2990). Orcin bildet sich bei der Destillation von s-dioxyphenylessigsaurem Silber $(HO)_2[3,5]C_6H_3[1]CH_2CO_2Ag$ (B. **19**, 1451) und beim Erhitzen von Dehydracetsäure (s. Bd. I) mit concentrirter Natronlauge (B. **26**, R. 316).

Orcin krystallisirt mit $1H_2O$ in farblosen sechsseitigen Prismen. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und schmeckt süsslich. Es schmilzt wasserhaltig gegen 56°, verliert allmählich das Krystallwasser und schmilzt wasserfrei bei 107°; kocht bei 290°. Die wässerige Lösung wird durch Bleiacetat gefällt; durch Eisenchlorid wird sie *blauviolett* gefärbt. Bleichkalklösung bringt eine bald verschwindende dunkelviolette Färbung hervor. Mit Diazokörpern bildet es Azofarbstoffe. Mit Phtalsäureanhydrid bildet es kein Fluoresceïn (S. 192). Durch Behandlung mit Chlor in Eisessig entsteht **Trichlororcin**, F. 127°, mit Chlor in Chloroform **Pentachlororcin** oder [1,3,5]-**Diketomethylpentachlor-R-hexen** (B. **26**, 317) (S. 40).

**Dinitrosoorcin** $CH_3.C_6H(OH)_2(NO)_2$ s. B. **20**, 1608. **Nitrosoorcin**, *Oxytolu-o-chinonoxim* $CH_3[1]C_6H_2[3,5,4](OH)_2(NO)$ besteht in zwei Modificationen: dunkelrothe Nadeln und hellgelbe Krystalle, beim Erhitzen auf 128° gehen die ersteren in die letzteren über; es ist als Abkömmling eines Orthochinons (S. 200) zu betrachten, denn sein **Methylaether**, der sowohl durch Methylirung des Chinonoxims als auch aus Orcinmonomethylaether mit $N_2O_3$ entsteht, gibt bei der Reduction ein Orthoamidophenol (B. **32**, 3419; **36**, 882). **Amidoorcin** und Oxydationsproducte desselben, welche dem natürlichen *Lakmus*farbstoff (s. unten) nahestehen, s. C. 1898 II, 974; **1903** I, 25.

Lässt man die ammoniakalische Lösung des Orcins an der Luft stehen, so geht es in Orceïn $C_{28}H_{24}N_2O_7$ (B. **23**, R. 647) über, das sich als rothbraunes, amorphes Pulver ausscheidet. Es löst sich in Alkohol und Alkalien mit dunkelrother Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt. Mit Metalloxyden gibt es rothe Lackfarben. Das Orceïn bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen *Orseillefarbstoffs*, auch Persio, Cudbear, franz. Purpur genannt, welcher aus denselben Flechten wie das Orcin durch Einwirkung von Ammoniak und Luft gewonnen wird. Der Lackmus wird ebenfalls aus Flechten: *Roccella* und *Lecanora* durch Einwirkung von Ammoniak und Kaliumcarbonat gewonnen. Die concentrirte blaue Lösung des entstehenden Kaliumsalzes bildet mit Kreide oder Gyps gemengt den käuflichen *Lackmus*.

**Isorcin**, *Kresorcin* oder *γ-Orcin*, aus 2,4-Toluoldisulfosäure mit Kali, aus Amido-o-Kresol u. a. m. p-**Xylorcin** oder *β-Orcin*, aus m-Dinitro-p-xylol, färbt sich in ammoniakhaltiger Luft rasch roth. Es ist aus verschiedenen Flechtensäuren, wie *Usninsäure*, durch Destillation erhalten worden.

**Mesorcin** oder *Dioxymesitylen* entsteht aus Dinitromesitylen.

**Hydrochinongruppe.** Die p-Dioxybenzole werden gewöhnlich Hydrochinone genannt, weil sie leicht durch Reduction der p-Chinone erhalten werden und ebenso leicht schon durch Oxydation mit Eisenchlorid in Chinone übergehen.

**Hydrochinon**, p-*Dioxybenzol* $C_6H_4[1,4](OH)_2$, F. 169°, wurde zuerst bei der trockenen Destillation der *Chinasäure* (s. d.) und beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung mit Bleisuperoxyd beobachtet (**Wöhler**, A. **65**, 349):

$$C_6H_7(OH)_4COOH + O = C_6H_4(OH)_2 + CO_2 + 3H_2O.$$

Es entsteht durch Spaltung des Glucosids *Arbutin* (s. d.) neben Glucose und findet sich im Zuckerbusch, *Protea mellifera* (B. **29**, R. 416). Ferner bildet es sich bei der electrolytischen Oxydation einer mit Schwefelsäure angesäuerten alkoholischen Benzollösung (B. **27**, 1942), aus p-Jodphenol beim Schmelzen mit Kalihydrat bei 180°, aus [2,5]-Oxysalicylsäure, aus p-Amidophenol und in kleinen Mengen bei der Destillation bernsteinsaurer Salze.

Man stellt das Hydrochinon durch Reduction von Chinon mit schwefliger Säure dar, entzieht es der wässerigen Flüssigkeit mit Aether und krystallisirt aus heissem, etwas schweflige Säure enthaltendem Wasser unter Reinigung mit Thierkohle um (B. **19**, 1467).

Das Hydrochinon ist dimorph, es sublimirt in monoklinen Blättchen und krystallisirt in hexagonalen Prismen; rasch erhitzt zersetzt es sich. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Mit $H_2S$ und $SO_2$ bildet es krystallinische Verbindungen, die durch Wasser zersetzt werden. Ammoniak färbt die wässerige Lösung rothbraun. Bleiacetat fällt die Hydrochinonlösung nur bei Gegenwart von Ammoniak. Durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Kaliumdichromat und Schwefelsäure, wird das Hydrochinon in Chinon übergeführt, als Zwischenproduct entsteht *Chinhydron* (S. 202). Mit Hydroxylamin bildet Hydrochinon, ebenso wie Chinon: *Chinondioxim* (S. 207) (B. **22**, 1283). Hydrochinon findet als »Entwickler« in der Photographie Verwendung und als antifermentatives und antipyretisches Mittel in der Therapie.

Aether. **Hydrochinonmonomethylaether** $CH_3O[4]C_6H_4[1]OH$, F. 53°, Kp. 247°, aus *Methylarbutin* (s. o.), aus Hydrochinon mit Aetzkali und Jodmethyl oder methylschwefelsaurem Kali (B. **14**, 1989). **Dimethylaether,** F. 56°, Kp. 205°. **Aethylaether,** F. 66°, Kp. 246°. **Diaethylaether,** F. 71°.

**Hydrochinonbischlorphosphin** $C_6H_4(OPCl_2)_2$, F. 65°, $Kp._{65}$ 200° und **Hydrochinonbisoxychlorphosphin** $C_6H_4(OPOCl_2)_2$, F. 123°, $Kp._{70}$ 270° (B. **27**, 2568).

**Hydrochinondiacetat** $C_6H_4(OCOCH_3)_2$, F. 123°. **Hydrochinondibenzoat** $C_6H_4(OCOC_6H_5)_2$, F. 199°.

**Homologe Hydrochinone** wurden meist durch Einwirkung von $SO_2$ auf die homologen Chinone erhalten. **Toluhydrochinon** und andere Homologe entstehen auch aus p-*Tolylhydroxylamin* und anderen p-Alkylphenylhydroxylaminen (S. 72) durch heisse verd. Schwefelsäure, indem die zunächst entstehenden *Chinole* (s. d.) Atomverschiebung erleiden. Das **Hydro-p-xylochinon** führt den Namen *Hydrophloron*. Das **Dimethylhydrothymochinon**, Kp. 249°, findet sich im aetherischen Oel von *Arnica montana* (A. **170**, 363). Das **Ditertiär-amylhydrochinon** entsteht aus Hydrochinon und Isoamylen mit Eisessig und Schwefelsäure (B. **25**, 2650).

| | | | |
|---|---|---|---|
| Hydrotoluchinon . . . | $CH_3[1]C_6H_3[2,5](OH)_2$ | F. 124° | (A. **215**, 159); (B. **15**, 2981). |
| Hydro-o-xylochinon . . | $(CH_3)_2[1,2]C_6H_2[3,6](OH)_2$ | » 124° | (B. **18**, 2673). |
| Hydro-m-xylochinon . . | $(CH_3)_2[1,3]C_6H_2[2,5](OH)_2$ | » 150° | (B. **18**, 1151). |
| Hydro-p-xylochinon . . | $(CH_3)_2[1,4]C_6H_2[2,5](OH)_2$ | » 212° | (A. **215**, 169). |
| Hydro-cumochinon . . | $(CH_3)_3[1,2,4]C_6H[3,6](OH)_2$ | » 169° | (B. **18**, 1152). |
| Hydro-thymochinon . . | $(CH_3)(C_3H_7)[1,4]C_6H_2[2,5](OH)_2$ | » 139°, | Kp. 290°. |
| Di-tert.-amylhydrochinon | $(C_5H_{11})_2C_6H_2[1,4](OH)_2$ | » 185°. | |

**Substituirte Hydrochinone.** Durch Einwirkung von conc. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf p-Chinon wurden Monochlor- und Monobrom-

hydrochinon erhalten (B. **12**, 1504), aus Monochlorchinon: Dichlorhydrochinon u. s. w. (A. **210**, 153). Di-, Tri- und Tetrachlorhydrochinon entstehen aus dem entsprechenden gechlorten Chinon mit $SO_2$; das Tetrachlorhydrochinon gibt mit den Fettsäuren gut krystallisirende Ester (C. 1899 II, 336).

| | | | |
|---|---|---|---|
| Monochlor- | F. 104°; | Monobrom- | F. 110° |
| [2,5]-Dichlor- | » 166°; | [2,5]-Dibrom- | » 186° |
| [2,6]-Dichlor- | » 158°; | [2,6]-Dibrom- | » 163° |
| Trichlor- | » 134°; | Tribrom- | » 136° |
| Tetrachlor- | » 232°; | Tetrabrom- | » 244°. |

**Nitrohydrochinon**, F. 133°, aus Nitrophenol mit überschwefelsaurem Ammoniak (J. pr. Ch. [2] **48**, 179). Durch Nitriren des Diaethylaethers und des Diacetates des Hydrochinons entstehen [2-3]-**Dinitro-** und **[2,5]-Dinitrodiaethylhydrochinon**, F. 233° und 176° (A. **215**, 149), die in dasselbe **Trinitrodiaethylhydrochinon**, F. 130°, übergehen, und [2,5]-**Dinitrohydrochinondiacetat**, F. 96°. Letztere Verbindung tauscht leicht eine $NO_2$-Gruppe gegen $NHC_6H_5$ aus (B. **24**, 3824). **Dinitrohydrochinon** aus Dinitroarbutin und aus Dinitrohydrochinondiacetat.

Durch Reduction wurden aus den Nitroverbindungen **Amidohydrochinone** erhalten (B. **22**, 1656; **28**, 1211). 1,4-**Diamidohydrochinon** entsteht aus dem Dioxim des 2,5-Dioxychinons (S. 207).

**Dichlorhydrochinondisulfosäure** $(HO)_2C_6Cl_2(SO_3H)_2$, aus Tetrachlorchinon und Kaliumdisulfit (A. **114**, 324). Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid indigoblau gefärbt. Beim Kochen mit Kalilauge geht sie unter Oxydation durch Luftsauerstoff in *Euthiochronsäure* (S. 205) über.

**Monothiohydrochinon** $C_6H_4[1,4](OH)(SH)$, F. 30°, Kp.$_{45}$ 167°, aus p-Diazophenolchlorid mit Kaliumxanthogenat. **Dithiohydrochinon** $C_6H_4[1,4](SH)_2$, F. 98°, aus p-Benzoldisulfosäurechlorid oder p-Diazophenyldisulfid, oxydirt sich an der Luft allmählich zu p-**Phenylendisulfid** $[C_6H_4S_2]x$.

## Dreiwerthige Phenole.

Die drei isomeren Trioxybenzole sind in dem Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon bekannt.

Als Bildungsweise für Polyoxybenzole ist noch die Hydrolyse von Polyamidobenzolen (S. 108) zu nennen, die besonders zur Darstellung der Phloroglucine oder sym. Trioxybenzole verwendbar ist.

**Pyrogallol**, *Pyrogallussre* $C_6H_3[1,2,3](OH)_3$, F. 132°, entsteht unter Abspaltung von $CO_2$ aus der Gallussäure oder Pyrogallolcarbonsäure $CO_2H[1]C_6H_2[3,4,5](OH)_3$ beim Erhitzen für sich, wie Scheele zuerst 1786 beobachtete, oder besser beim Erhitzen mit Wasser auf 210°; ferner aus den zwei p-Chlorphenol-disulfosäuren und aus *Hämatoxylin* beim Schmelzen mit Kalihydrat. Es bildet weisse glänzende Blättchen oder Nadeln. Löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether. Die alkalische Lösung absorbirt sehr energisch Sauerstoff, wobei zunächst besonders bei Anwendung von Barythydrat, Hexaoxydiphenyl $(HO)_3C_6H$-$C_6H_2(OH)_3$ gebildet wird (B. **35**, 2954) und weiterhin Zersetzung in $CO_2$, Essigsäure und braune Substanzen eintritt. Es dient in der Gasanalyse zur Bestimmung des Sauerstoffs. Das Pyro-

gallol reducirt rasch Silber, Quecksilber und Gold aus ihren Salzen, indem es zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt wird.

Durch oxydhaltiges Eisenvitriol wird die Lösung blau, durch Eisenchlorid roth gefärbt. Essigsaures Blei gibt einen weissen Niederschlag von $C_6H_3(OH)_2OPbOH$. In wässeriger oder alkoh. Lösung wird Pyrogallol durch Jodlösung purpurroth gefärbt; in gleicher Weise reagiren Gallussäure und Tannin. Durch electrolytische Oxydation wird Purpurogallin gebildet (C. **1903** I, 927).

Dimethylaether, F. 51°, Kp. 252°, im Buchenholzkreosot (B. **11**, 333; M. **19**, 557). Durch Oxydationsmittel wird er zu *Coerulignon* (s. d.), einem Diphenylderivat, oxydirt. Trimethylaether, F. 47°, Kp. 235° (B. **21**, 607, 2020). Aethyl-, Diaethyl- und Triaethylaether schmelzen bei 95°, 79° und 39°.

Das Dimethylacetat, Syrup, gibt mit Chromsäure ein Chinon $C_6H_2(OCH_3)_2O_2$, das Triacetat krystallisirt.

**Trichlorpyrogallol** $C_6Cl_3(OH)_3$, F. 177° u. Z. (B. **20**, 2035).

**Tribrompyrogallol** $C_6Br_3(OH)_3$, aus Pyrogallol mit Brom, geht mit Brom erwärmt in **Xanthogallol** $C_{18}H_4Br_{14}O_6$, F. 122°, über (A. **245**, 335).

**Methyl-pyrogalloldimethylaether** $CH_3C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$, F. 36°, Kp. 265°, findet sich im *Buchenholzkreosot* (B. **12**, 1371). **Methyl-[3,4,5]-pyrogallol-[4,5]-dimethylaether**, *Iridol*, F. 57°, Kp. 249°, aus *Iridinsäure* $CO_2H.CH_2C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$ durch Destillation (B. **26**, 2018). **Propylpyrogalloldimethylaether**, *Pikamar* $C_3H_7.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$, Kp. 245°, wurde von Reichenbach im Buchenholzkreosot entdeckt (B. **11**, 329).

**Phloroglucin** $C_6H_3[1,3,5](OH)_3$ schmilzt rasch erhitzt bei 218°. Es wurde 1855 von Hlasiwetz durch Spaltung von *Phloretin* (s. d.) zuerst erhalten und entsteht auch aus *Quercetin*, *Hesperidin* und anderen *Glycosiden* (s. d.). Es bildet sich beim Verschmelzen verschiedener Harze, wie Catechin, Kino, Gummigut, Drachenblut und anderen mit Kali. Durch Schmelzen mit Natron wird Phloroglucin aus Resorcin (S. 192) (B. **14**, 954; **18**, 1323), sowie aus Orcin (S. 193) und Benzoltrisulfosäure (S. 161) gewonnen. Der synthetische *Phloroglucintricarbonsäureester* (s. d.) geht beim Verseifen unter Abgabe von $3CO_2$ in Phloroglucin über (B. **18**, 3454). Dargestellt wird es am besten aus sym-Triamidobenzol (S. 108), das man nicht isolirt, sondern durch Kochen der direkt aus Trinitrobenzol gewonnenen Zinndoppelsalzlösung mit Salzsäure hydrolysirt.

Auf ähnlichem Wege wurden homologe Phloroglucine erhalten: **Mono-, Di- und Trimethylphloroglucin** $C_6H_2(CH_3)(OH)_3$, $C_6H(CH_3)_2(OH)_3$, $C_6(CH_3)_3(OH)_3$ schmelzen bei 215°, 163° und 184° (C. 1898 II, 537; 1900 I, 600 ff.).

Das Phloroglucin krystallisirt mit $2H_2O$ in grossen Prismen, die an der Luft verwittern. Bei 100° verliert es alles Krystallwasser, schmilzt bei 218° und sublimirt. Es schmeckt süsslich und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett blau gefärbt und gibt mit Bleiacetat eine Fällung. Beim Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung wird Phloroglucin in *Dichloressigsäure* und *Tetrachloraceton* gespalten

(S. 41); als Zwischenproduct entsteht zunächst *Hexachlortriketo*-R-*hexylen*; ähnlich verhalten sich die homologen Phloroglucine (C. 1899 II, 759). Ueber die Einwirkung von Brom s. B. **23**, 1707. Durch Reduction wird das Phloroglucin in *Phloroglucit* (s. d.) oder sym. *Trioxyhexamethylen* (B. **27**, 357) übergeführt.

Das Phloroglucin verhält sich seinen meisten Reactionen nach, so gegen Phenylcyanat (B. **23**, 269), wie ein dreiwerthiges Phenol $C_6H_3(OH)_3$; andererseits bildet es mit 3 Mol. Hydroxylamin ein Trioxim (s. u.) und könnte demnach auch als ein Triketon, als [1,3,5]-*Triketo-hexamethylen* aufgefasst werden (B. **19**, 159):

$$CH{<}\begin{matrix}C(OH)-CH\\C(OH)=CH\end{matrix}{>}C.OH \quad \text{und} \quad CH_2{<}\begin{matrix}CO-CH_2\\CO-CH_2\end{matrix}{>}CO$$

Trioxybenzol Triketo-hexamethylen.

Zur Erklärung der Trioximbildung könnte man annehmen, dass die [illegible] Trioxybenzolformel die labile Pseudoform des Phloroglucins sei.

In Ketoform reagirt das Phloroglucin auch bei der Methylirung mit Jodmethyl und Alkali, welche schliesslich zum **Hexamethylphloroglucin** oder **Hexamethyltriketohexamethylen** $C_6(CH_3)_6O_3$, F. 80°, Kp. 248°, führt. Das auch durch Methyliren der homologen Methylphloroglucine entsteht und durch rauch. Salzsäure in Di-isopropylketon und Isobuttersäure gespalten wird (B. [illegible] R. 462; C. 1899 II, 760). — Eigenthümlich ist die Condensation des Phloroglucins bez. seiner Homologen mit Salicylaldehyd zu *Fluoronen* (s. d.), bei welcher Reaction ein Theil des Phloroglucinmoleküls in Keto-, ein anderer in Hydroxylform reagirt (M. **21**, 62).

In naher Beziehung zu den Phloroglucinen steht die Filixsäure, aus *Aspidium filix mas*, welche bei der Reduction mit Zk-staub und Natronlauge, neben Phloroglucin, Mono-, Di- und Trimethylphloroglucin, **Butyrylfilicinsäure** liefert; letztere wird bei längerer Einwirkung der genannten Reagentien in n-Buttersäure und **Filicinsäure** gespalten, die wahrscheinlich als gem-Dimethyldioxydihydroketobenzol $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}\overset{OH}{\underset{OH}{-}}\overset{H}{\underset{H}{-}}{:}O$ aufzufassen ist (A. **307**, 249; **318**, 230).

**Phloroglucintrioxim** $C_6H_6(NOH)_3$, Krystallpulver, das bei 155° explodirt. Phenylhydrazin addirt sich an Phloroglucin ähnlich wie an Oxalessigester und Dioxobernsteinsäureester (S. 141). **Trinitrosophloroglucin** $C_6(NO)_3(OH)_3$ (B. **11**, 1375) und **Trinitrophloroglucin** $C_6(NO_2)_3(OH)_3$ geben bei der Reduction **Triamidophloroglucin** $C_6(NH_2)_3(OH)_3$, das beim Kochen mit $MnO_2$ und Soda *Krokonsäure* (S. 206) liefert (B. **26**, 2185).

Phloroglucinaether entstehen aus den Phloroglucinen beim Behandeln mit Alkoholen und Salzsäure: **Monomethylaether**, F. 75—78°, $Kp._{16}$ 213°, gibt ein Mononitrosoderivat, das sich in Oxymethoxy-p-chinon überführen lässt, als dessen Monoxim es zu betrachten ist (C. **1903** I, 285) und ein Dinitrosoderivat, das bei der Reduction Diamidodioxyanisol liefert. **Dimethylaether**, F. 37°, $Kp._{17}$ 172—175°, bildet mit $N_2O_3$ nebeneinander ein o- und ein p-Nitrosoderivat, die als 3,5-Dimethoxy-o-chinonoxim, rothe Blättchen, und 3,5-Dimethoxy-p-chinonoxim, gelbe Nadeln, unterschieden werden können (M. **21**, 15). Der **Trimethylaether**, F. 52°, Kp. 255°, wird auch durch Spaltung des *Methyldihydrocotoïns* (s. d.) durch Kali erhalten. Ueber Chlorirungsproducte der Phloroglucinaether s. C. **1902** II, 739.

**Phloroglucintriacetat**, F. 105°.

**Oxyhydrochinone**: werden durch Reduction von Oxychinonen erhalten. Das **Oxyhydrochinon** $C_6H_3[1,2,4](OH)_3$, F. 140°, entsteht neben Tetra-

und Hexaoxydiphenyl beim Schmelzen von Hydrochinon mit Kalihydrat (B. **18**, R. 24). Am besten stellt man es aus seinem Triacetat, F. 97°, dar, welches leicht aus Hydrochinon durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure erhalten wird (A. **311**, 341; C. 1899 I, 1094). Durch Natriumamalgam wird das Oxyhydrochinon zu Dihydroresorcin (S. 192) reducirt; durch Eisenchlorid wird es grünbraun gefärbt. Sein Triaethylaether $C_6H_3(O.C_2H_5)_3$, F. 33°, entsteht aus Triaethoxybenzoësäure (aus Aesculetin) und durch Aethylirung von Oxyhydrochinon (B. **20**, 1133; C. 1901 II, 768); der Trimethylaether $C_6H_3(OCH_3)_3$, aus *Methoxychinon* (S. 204), kocht bei 247°.

Nitro- und Halogenoxyhydrochinone s. B. **34**, 2837.

**Vierwerthige Phenole.** Von den drei denkbaren isomeren Tetraoxybenzolen sind das sym. und das as.-Tetraoxybenzol in freiem Zustande bekannt; das dritte hat man in Form einfacher Aether aus Pflanzenstoffen bereitet.

1. **Apionol,** *v-Tetraoxybenzol,* [*Phentetrol*] wurde als **Dimethylapionol** $C_6H_2[1,2,3,4](OCH_3)_2(OH)_2$, F. 106°, Kp. 298°, aus der *Apiolsäure* durch Kalihydrat erhalten. Tetramethylapionol $C_6H_2(OCH_3)_4$, F. 81°. **1,2-Methylen-3,4-dimethylapionol,** *Apion* $C_6H_2(O_2:CH_2)(OCH_3)_2$, F. 69°, aus *Apiolsäure* oder *Apioncarbonsäure* durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (B. **24**, 2608; **29**, 1806).

**1-n-Propyl-2,3,4,5-tetraoxybenzol** entsteht als Methylendimethylaether, *Dihydroapiol,* F. 25°, Kp. 292°, durch Reduction von *Isapiol.*

2. as-**Tetraoxybenzol** $C_6H_2[1,2,3,5](OH)_4$ ist bisher nicht in reinem Zustande in genügender Menge erhalten worden (vgl. B. **26**, 2029; M. **20**, 927); sein Monomethylaether $(CH_3O)[1]C_6H_2[2,3,5](OH)_3$ ist das **Iretol**, das aus *Irigenin* (aus Veilchenwurzel) durch Spaltung mit Kali, sowie synthetisch aus Pikrinsäuremethylaether (S. 179) durch Reduction und hydrolytische Ersetzung der Amido- durch Hydroxylgruppen erhalten wird. Der 1,3-Dimethylaether, F. 158°, entsteht aus 1,3-Dimethoxy-2,5-chinon (S. 204). Tetramethylaether, F. 47°, Kp. 271°, s. B. **23**, 2291. **Tetraoxy-m-xylol** $C_6[1,3](CH_3)_2(OH)_4$, F. 189°, entsteht aus Dioxy-m-xylochinon (S. 205) durch Reduction (M. **21**, 1).

3. s-**Tetraoxybenzol** $C_6H_2[1,2,4,5](OH)_4$, F. 215—220°, entsteht aus 1,4-*Dioxy-2,5-chinon* (S. 204), durch Reduction mit Zinnchlorür. Tetraacetylester, F. 217° (B. **21**, 2374).

**Dichlortetraoxybenzol,** *Hydrochloranilsäure* $C_6Cl_2(OH)_4$ aus Chloranilsäure (S. 204) mit warmer, wässeriger schwefliger Säure (A. **146**, 32). **Amido-s-tetraoxybenzol** aus Nitrodioxychinon mit Zinnchlorür, ebenso **Nitroamido-s-tetraoxybenzol** und **Diamido-s-tetraoxybenzol** (B. **18**, 502) aus Nitranilsäure (S. 205). Die Diamidoverbindung liefert beim Kochen mit Kali: Ammoniak und *Krokonsäure* (S. 206); durch Oxydation geht sie in *Diamidodioxychinon* (S. 205) über.

Hydroeuthiochronsaure Alkalisalze s. Euthiochronsäure S. 205.

**Fünfwerthige Phenole: Pentaoxybenzol** $C_6(OH)_5H$, farblose Krystalle; sein Diaethylaether $C_6H[2,4,6](OH)_3[1,3](OC_2H_5)_2$ entsteht aus Triaminoresorcindiaethylaether (S. 193) durch Kochen mit Wasser (C. 1903 II, 829).

**Sechswerthige Phenole.** Bei den Benzolringbildungen (S. 35) wurde die merkwürdige Bildung des Hexaoxybenzolkaliums oder Kohlenoxydkaliums (1834 von Liebig entdeckt, A. **11**, 182) beim Leiten von Kohlenoxyd über erhitztes Kalium angeführt, die Nietzki und Benckiser

1885 nachwiesen. Durch Einwirkung von Salzsäure auf die frisch bereitete Reactionsmasse aus Kohlenoxyd und Kalium entsteht

**Hexaoxybenzol** $C_6(OH)_6$, das sich auch aus Trichinoyl (S. 205) durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure bildet und in feinen grauweissen Nadeln abscheidet. Die Nadeln färben sich an der Luft rothviolett, sind nicht schmelzbar und zersetzen sich erst gegen 200°. Durch conc. Salpetersäure wird es zu Trichinoyl oxydirt. Beim Erhitzen mit Essigsäure und Natriumacetat entsteht die Hexaacetylverbindung $C_6(O.C_2H_3O)_6$, eine bei 203° schmelzende Krystallmasse (B. 18, 506).

## 8. Chinone.

Als Chinone bezeichnet man alle Verbindungen, bei denen zwei am Benzolkern stehende aromatische Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome ersetzt sind. Der Ersatz findet entweder in o- oder in p-Stellung statt.. Man unterscheidet Orthochinone und Parachinone, von denen die Parachinone für die einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe besonders kennzeichnend sind. Metachinone sind bis jetzt nicht bekannt geworden.

**Orthochinone.** **o-Benzochinon** ist in freiem Zustande noch nicht isolirt worden; in Lösung scheint es zu entstehen bei der Einwirkung von Jod in Chloroformlösung auf Brenzcatechinblei $C_6H_4O_2Pb$ (C. 1901 II, 541; B. 36, 108). **Tetrachlor-o-benzochinon** $C_6Cl_4[1,2]O_2$, F. 131°, und **Tetrabrom-o-benzochinon** $C_6Br_4[1,2]O_2$, F. 150°, entstehen durch Einwirkung von Cl oder Br auf Brenzcatechin (S. 190), gelöst in Eisessig (Zincke, B. 20, 1776). Das Tetrabrom-o-benzochinon geht mit Methylalkohol eine sehr beständige Verbindung $(C_6Br_4O_2)_2CH_3OH$, F. 261°, ein, die sich acetyliren lässt. Mit Anilin setzt es sich zu **Dianilinodibrom-o-benzochinon** $C_6Br_2(NHC_6H_5)_2O_2$, F. 160°, um, das ebenfalls mit Alkohol und mit Anilin additionelle Verbindungen eingeht (B. 35, 3851; 36, 454).

Homologe gechlorte Orthochinone bilden sich durch Einwirkung von Chlor auf die entsprechenden Orthodiaminchlorhydrate. Die zunächst entstehenden o-Diketochloride lassen sich zu gechlorten o-Dioxybenzolen reduciren, die dann durch Oxydation die gechlorten o-Chinone geben (B. 27, 560).

In Form ihrer Dioxime (S. 206) sind das Ortho-Benzochinon und mehrere seiner Homologen durch Reduction der entsprechenden o-Dinitrosobenzole (S. 70) erhalten worden. Als Monoxim des o-Benzochinons ist das o-Nitrosophenol (S. 180) zu betrachten.

**Parachinone.** Die Constitution der wahren Chinone oder Parachinone der einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe ist nicht sicher festgestellt. Man betrachtet dieselben entweder als Benzolderivate und nimmt alsdann die Sauerstoffatome untereinander gebunden an, oder als p-Dihydrobenzolderivate mit zwei Ketongruppen.

Die erste Anschauung vergleicht die Parachinone, die in der That kräftige Oxydationsmittel sind, mit den Superoxyden. Bei der Reduction gehen die Parachinone nicht in p-Diglycole der p-Dihydrobenzole, sondern in p-Diox-

enzole, in die sog. Hydrochinone, in wahre Benzolderivate über. Auch durch inwirkung von $PCl_5$ wird jedes Sauerstoffatom durch ein Chloratom ersetzt. er Hyperoxydformel der Parachinone steht die p-Diketonformel gegenüber, r welche die Bildung eines Monoxims und eines Dioxims als Grund angeihrt wird, sowie die Addition von 2Br und 4Br an Parachinon (J. pr. Ch. ] **42**, 61; B. **23**, 3141). Als Chinonmonoxim fassen die meisten Chemiker as Nitrosophenol (S. 181) auf. Die verschiedenen Formeln für das gewöhnche Chinon und seine Oxime sind folgende:

```
H        /C\             /C—(OH)           /C\                /C\
|     HC  |  CH       HC        CH      HC  |      CH      HC  |      CH
O     |   O   |        |         |       |   O      |       ||  N(OH)   |
      |   |   |        |         |       |   |      |       ||  |       |
O     |   O   |        |         |       |  N(OH)   |       ||  N(OH)   |
      HC      CH       HC       //CH     HC  |      CH      HC  |       CH
H        \C//             \C—(NO)          \C/                 \C/
```

Hyperoxydformel
1867 Graebe, Z. f. Ch. N. F. **3**, 39)

```
      /CO\               C=NOH                      C=N(OH)
   HC      CH         HC/     \CH                HC/     \CH
   |        |         |        ||                |        ||
   |        |         |        ||                |        ||
   HC      CH         HC       CH                HC\     /CH
      \CO/               \CO/                       C=N(OH)
```

Ketonformel (Fittig, A. **180**, 23) — Chinonmonoxim Nitrosophenol — Chinondioxim.

**Chinon,** *Benzochinon* $C_6H_4O_2$, F. 116°, ist zuerst 1838 von Woskresensky durch Oxydation von *Chinasäure* (s. d.), einer Hexahydrotetraoxybenzoësäure, mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhalten worden. Woskresensky nannte den Körper *Chinoyl*, den Namen Chinon schlug Berzelius vor (Berz. Jahresb. **19**, 407).

Das Chinon entsteht aus Benzol durch electrolytische Oxydation (C. 1901 I, 348); am leichtesten wird es aus Hydrochinon oder p-Dioxybenzol (S. 194) mit Eisenchlorid und aus vielen p-Diderivaten des Benzols durch Oxydation, meist mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten, so aus p-Phenylendiamin, Sulfanilsäure, p-Amidoazobenzol, p-Amidophenol, p-Phenolsulfosäure, p-Diamidodiphenyl oder Benzidin. Man stellt es durch Oxydation von Anilin mit Natriumdichromat und Schwefelsäure dar nach Nietzki's Vorschrift (B. **20**, 2283). Auch durch Oxydation von *Chinit* (s. d.) entsteht Chinon.

Das Chinon krystallisirt in goldgelben Prismen. Es riecht eigenthümlich durchdringend stechend und sublimirt leicht. Es greift die Haut an und wirkt giftig (C. 1902 II, 385). Mit Wasserdampf ist es flüchtig und in warmem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Sonnenlicht wird es verändert, mit Acetaldehyd und mit Benzaldehyd vereinigt es sich im Sonnenlicht zu

*Dioxyacetophenon* bez. *Dioxybenzophenon* (s. d.) (B. **31**, 1214). Aus angesäuerter Jodkaliumlösung scheidet das Chinon Jod aus, ein Verhalten, das zur titrimetrischen Bestimmung von Chinonlösungen Anwendung finden kann (C. 1899 II, 906). Schweflige Säure oder Zink und Salzsäure reduciren es zunächst zu Chinhydron, einem Additionsproduct von Chinon und Hydrochinon, das mit nascirendem Wasserstoff Hydrochinon gibt.

Auch andere Phenole vereinigen sich leicht additionell mit Chinon (s. u.). Durch conc. Salpetersäure wird es in der Kälte gelöst, in der Wärme unter Bildung von Oxalsäure und Blausäure zersetzt. Mit Brom vereinigt sich Chinon zu Chinondi- und Chinontetrabromid, F. 86⁰ und F. 170—175⁰. Die dem Chinontetrabromid entsprechende Wasserstoffverbindung, das p-*Diketohexamethylen* (s. d.), ist von *Succinylbernsteinsäureester* ausgehend erhalten worden.

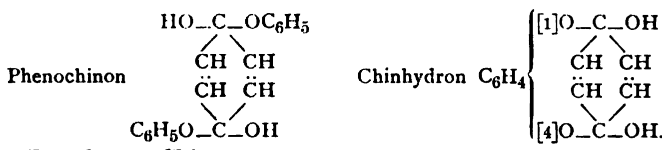
Phosphorpentachlorid verwandelt das Chinon in p-Dichlorbenzol (S. 56), Hydroxylaminchlorhydrat in *Chinonmonoxim* oder *Nitrosophenol* (S. 181) und *Chinondioxim* (S. 207). Durch Phenylhydrazin wird es zu Hydrochinon reducirt, ebenso wirken α-Alkylphenylhydrazine reducirend, indem sie in Tetrazone (S. 154) übergehen, dagegen liefern α-Acidylphenylhydrazine Monohydrazone von Chinonen (S. 207). Die Kernwasserstoffatome des Chinons sind relativ leicht ersetzbar. Die Substitution erfolgt theils mit, theils ohne Reduction zum Hydrochinon. Mit Blausäure entsteht: *Dicyanhydrochinon* $C_6H_2[1,4](OH)_2[2,3](CN)_2$; mit Benzolsulfinsäure vereinigt sich das Chinon zu *Dioxydiphenylsulfon* $C_6H_5SO_2$ $C_6H_3(OH)_2$ (allgemeine Reaction chinoïder Substanzen s. S. 164). Mit Benzhydrolen (s. d.) entstehen unter Wasseraustritt Verbindungen wie $C_6H_2O_2[CH(C_6H_5)_2]_2$, welche der Gruppe der mehrkernigen aromatischen Substanzen angehören (B. **32**, 2146). Mit Anilin gibt das Chinon *Dianilidochinon*, *Dianilidochinonanil* und *Dianilidochinondianil*. Mit Salzen des Pyridins und des Chinolins gibt das Chinon Additionsproducte (C. 1903 I, 1408). Beim Kochen mit prim. Alkoholen unter Zusatz von Chlorzink bildet das Chinon: *Dialkoxychinone* (B. **34**, 3993).

Ueber Condensation von Chinonen mit Acetessigester zu Cumaronderivaten vgl. letztere. Ueber Addition von Diazomethan an Chinon s. B. **32**, 2292.

**Phenoladditionsproducte des Chinons** (A. **215**, 134). **Phenochinon** $C_6H_4O_2.2C_6H_5OH$, F. 71⁰, bildet sich durch Addition von Chinon und Phenol. Es ist leicht flüchtig, krystallisirt in rothen Nadeln und wird durch Kalilauge blau, durch Barytwasser grün gefärbt. Additionsproducte mit homologen Phenolen s. C. 1898 I, 887. Erhitzt man die Phenole mit dem Chinon mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure, so bilden sich ohne Wasserabspaltung farblose Verbindungen, die wahrscheinlich als hydroxylirte Diphenylaether zu betrachten sind, z. B. $OHC_6H_4OC_6H_3(OH)_2$ aus Resorcin und Chinon (B. **31**, 2563; C. 1898 II, 156).

**Chinhydron** $C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$ wird durch directe Vereinigung von Chinon mit Hydrochinon gebildet. Es entsteht als Zwischenproduct bei der Reduction von Chinon und bei der Oxydation von Hydrochinon, z. B. durch Electrolyse (B. **29**, R. 1122), und wird durch fortgesetzte Oxydation in Chinon, durch Reduction in Hydrochinon verwandelt. Es bildet grüne metallglänzende Krystalle, riecht chinonartig, schmilzt leicht und löst sich in Alkohol mit grüngelber Farbe. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Chinon und Hydrochinon.

Die Constitution dieser Verbindungen entspricht vielleicht den folgenden Formeln (B. **28**, 1615; **29**, R. 903):



**Homologe p-Chinone.** Die homologen p-Chinone entstehen 1. durch Oxydation der entsprechenden p-Dioxybenzole oder Hydrochinone mit Eisenchlorid, der entsprechenden p-Diamine, p-Amidophenole, wie Amidothymol und mancher anderen zur Parareihe gehörigen Disubstitutionsproducte mit Eisenchlorid, Chromsäure und Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. 2. Aber auch Monosubstitutionsproducte der Alkylbenzole liefern besonders bei der Oxydation mit Chromsäure p-Chinone, vor allem Amido- und Oxyalkylbenzole oder Alkylphenole, so entsteht aus o-Toluidin: **Toluchinon,** aus Thymol und Carvacrol: **Thymochinon** oder *Thymoïl.* Manchmal wird sogar zu Gunsten der p-Chinonbildung eine Alkylgruppe verdrängt und durch Sauerstoff ersetzt, z. B. bei der Oxydation von Amidomesitylen (B. **18**, **1150**) zu m-Xylochinon und von Pseudocumidin zu p-Xylochinon (vgl. *Chinole*). 3. p-Xylochinon und Durochinon wurden synthetisch durch Einwirkung von Alkalilauge auf die aliphatischen α-Diketone: *Diacetyl* und *Acetylpropionyl* (S. 36) gewonnen, wobei zunächst sog. *Chinogene* und dann die p-Chinone gebildet werden:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3.CO.CO.CH_3$<br>$CH_3.CO.CO.CH_3$ | ⟶ | $CH_3.C(OH).CO.CH_3$<br>$\dot{C}H_2_CO.CO.CH_3$ | ⟶ | $CH_3.C\ .\ CO.CH$<br>$\ddot{C}H.CO.\ddot{C}.CH_3$ |
| Diacetyl | | Dimethylchinogen | | p-Xylochinon. |

p-**Xylochinon** oder *Phloron* findet sich auch im Buchenholztheer.

Eigenschaften. Die homologen p-Chinone sind ihrem Urbilde, dem Benzochinon, sehr ähnlich. Sie sind ebenfalls gelb gefärbt, riechen ähnlich wie Chinon, sublimiren leicht und verhalten sich chemisch wie p-Benzochinon. Sie bilden Chinhydrone (S. 202), lassen sich durch schweflige Säure leicht zu p-Hydrochinonen (S. 195) reduciren, bilden mit Hydroxylamin Nitrosophenole (S. 180) und Chinondioxime (S. 206) u. s. w.

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Toluchinon** | $CH_3[1]C_6H_3[2,5]O_2$ | F. 67°. | |
| o-**Xylochinon** | $(CH_3)_2[1,2]C_6H_2[3,6]O_2$ | » 55°. | |
| m-**Xylochinon** | $(CH_3)_2[1,3]C_6H_2[2,5]O_2$ | » 102°. | |
| p-**Xylochinon** | $(CH_3)_2[1,4]C_6H_2[2,5]O_2$ | » 123°. | |
| o-**Aethylbenzochinon** | $(C_2H_5)[2]C_6H_3[1,4]O_2$ | » 38°. | (B. **28**, R. **741**). |
| **Pseudocumochinon** | $(CH_3)_3[1,2,4]C_6H[3,6]O_2$ | » 11° | (B. **27**, 1430). |
| **Durochinon** | $(CH_3)_4[1,2,4,5]C_6[3,6]O_2$ | » 111° | (B. **29**, 2171). |
| **Thymochinon** | $(CH_3)(C_3H_7)[1,4]C_6H_2[2,5]O_2$ | » 45°, Kp. 232°. | |

Lässt man eine aetherische Lösung von Thymochinon im Sonnenlicht stehen, so scheidet sich **Polythymochinon,** F. 200°, aus (B. **18**, 3195). Ueber Didurochinon s. B. **29**, 2176.

**Halogensubstituirte Chinone** entstehen durch Substitution der Chinone und durch Oxydation halogensubstituirter Hydrochinone (S. 196).

Ein Gemenge von **Tri- und Tetrachlorchinon:** *Chloranil* genannt, goldglänzende Blättchen, entsteht aus vielen Benzolabkömmlingen, wie Anilin, Phenol, Isatin (s. d.) bei der Einwirkung von Chlor, oder Kaliumchlorat und Salzsäure (B. **29**, R. 236). Das Chloranil wurde als Oxydationsmittel zur Darstellung von Farbstoffen verwendet. Man trennt Tri- und Tetrachlorchinon von einander unter Benutzung der Unlöslichkeit des Tetrachlorhydrochinons in Wasser. Aus

den Chlorhydrochinonen gewinnt man durch Oxydation mit Salpetersäure die Chlorchinone (A. **146**, 9; **210**, 145; **234**, 14):

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Monochlorchinon** | F. 57⁰; | **Monobromchinon** | F. 55⁰. |
| [2,5]-**Dichlorchinon** . | » 159⁰; | [2,5]-**Dibromchinon** . | » 188⁰. |
| [2,6]-**Dichlorchinon** . | » 120⁰; | [2,6]-**Dibromchinon** . | » 122⁰. |
| **Trichlorchinon** . | » 166⁰; | **Tribromchinon** . | » 147⁰. |
| **Tetrachlorchinon** | subl. | **Tetrabromchinon** | subl. |

Tetrachlorchinon geht mit $PCl_5$ in phosphorhaltige Producte $C_6Cl_4(P OCl_2$ (?) und dann in Hexachlorbenzol (S. 56) über (B. **24**, 927). Es addirt 2 Chloratome und liefert *Hexachlor*-p-*diketo*-R-*hexen* (S. 40), das sich mit Natronlauge in Dichlormaleïnsäure und Trichloraethylen spaltet. Mit Kalilauge liefern Trichlorchinon und Tetrachlorchinon: chloranilsaures Kalium (s. u. Tribrom- und Tetrabromchinon: bromanilsaures Kalium:

• **Nitrochinone** vgl. B. **32**, 1005.

**Amidochinone.** Amidochinon wird in Form seiner Acetverbindung $C_6H_3O_2(NHCOCH_3)$, F. 142⁰, durch Oxydation von 1,3,4-**Diacetamidophenol** erhalten, während das 1,4,5-Diacetamidophenol: 2,5-**Diamidochinon** $C_6H_2O_2(NH_2)_2$ liefert (B. **30**, 2096; **31**, 2399). Aus der Chloranilsäure (s. d.) wurde das **Chloranilamid**, *Dichlordiamidochinon* $C_6Cl_2(NH_2)_2O_2$ erhalten. Bei der Einwirkung von Anilin auf eine heisse alkoholische Lösung von Chinon bildet sich neben Hydrochinon: **Dianilidochinon**, *Dianilidochinonanil* und *dian*. (S. 208) und 2,5-*Dioxy*-1,4-*chinon* (s. u.).

## Oxychinone und Polychinoyle.

**Benzoloxychinone.** **Methoxychinon** $CH_3O[2]C_6H_3{:}O_2$, F. 140⁰, entsteht aus o-Amidoanisol durch Oxydation mit Chromsäure. **Chloranilaminsäure**, *Dichloramidooxychinon* $C_6Cl_2(NH_2)(OH)O_2$ aus Chloranil. 2,6 **Dimethoxychinon** $(CH_3O)_2[2,6]C_6H_2O_2$, F. 249⁰, aus Pyrogallol- und Phloroglucin-trimethylaether (S. 198) durch Oxydation (B. **26**, 784). 2,5-**Dioxychinon** $(HO)_2[2,5]C_6H_2O_2$ gelbe Nadeln, die bei 210—215⁰ u. theilw. Zers. sublimiren, hat den Character einer zweibasischen Säure; es entsteht aus Dioxychinoncarbonsäure (s. d. durch Erhitzen mit Salzsäure, aus Diamidoresorcin durch Oxydation (B. **21**, 2374; **22**, 1285) und aus Dianilidochinon mit verd. Schwefelsäure (B. **28**, 904; B. **31**, 2402), sowie aus seinen Aethern durch Verseifung. 2,5-**Dimethoxy**-, **Diaethoxy**-, **Dipropoxychinon**, F. 166⁰, 183⁰, 187⁰, entstehen aus Chinon durch Kochen mit den Alkoholen und Chlorzink neben Hydrochinon (B. **34**, 3993). Durch Behandlung mit Zinnchlorür geht das 2,5-Dioxychinon in sym. Tetraoxybenzol (S. 199), mit Anilin in Dianilidochinon (s. o.) über.

Substitutionsproducte des 2,5-Dioxychinons sind von Tetrachlor- und Tetrabromchinon ausgehend erhalten worden, in denen zwei Halogenatome sich mit grosser Leichtigkeit austauschen: **Chloranilsäure** $C_6Cl_2(OH)_2O_2$, röthliche, glänzende Schuppen, wird durch Säuren aus dem **chloranilsauren Kalium** $C_6Cl_2(OK)_2O_2 + H_2O$ abgeschieden, das in dunkelrothen, in Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt. Das chloranilsaure Kalium entsteht sowohl aus Tri- als aus Tetrachlorchinon beim Behandeln mit Kalilauge. Durch Einwirkung von unterchloriger Säure oder Chlor auf Chloranilsäure entstehen *Tri- oder Tetrachlortetraketohexamethylen*, die leicht unter Zwischenbildung unbeständiger Oxysäuren in *Trichlor-* und *Tetrachlortriketopentamethylen* übergehen (B. **25**, 827, 842).

**Bromanilsäure** $C_6Br_2(OH)_2O_2$ entspricht der Chloranilsäure und liefert mit Brom ähnliche Umwandlungsproducte wie die Chloranilsäure (s. o.) mit Chlor.

**Nitranilsäure** $C_6(NO_2)_2(OH)_2O_2$, goldgelbe Nadeln, schmilzt im Krystallwasser, wird bei 100° wasserfrei und verpufft ohne zu schmelzen bei 170°. Sie wird aus Hydrochinon und Chinon durch salpetrige Säure gewonnen; leitet man Salpetrigsäuregas in eine aetherische Chinonlösung unter Kühlung, so entsteht Nitranilsäurechinon $C_6N_2O_8H_2.C_6H_4O_2$, eine chinhydronartige Verbindung, die durch verd. Kalilauge in Chinon und Nitranilsäure zerlegt wird (B. **23**, 3246). Nitranilsäure entsteht ferner aus Chloranil mit Natriumnitrit, aus Terephtalsäure und Dioxychinonterephtalsäure durch rauchende Salpetersäure. Durch Reduction geht die Nitranilsäure in Diamidotetraoxybenzol (S. 199) über, das den Uebergang von dem Chloranil zu dem Trichinoyl (s. u.) und dem Hexaoxybenzolkalium ermöglicht (S. 206).

**Amidoanilsäure,** *Diamidodioxychinon* $C_6(NH_2)_2(OH)_2O_2$, rothblaue Nadeln, aus Diamidotetraoxybenzol durch Oxydation an der Luft oder durch salpetrige Säure (B. **21**, 1850).

**Euthiochronsaures Kali** $C_6(SO_3K)_2(OH)_2O_2$ aus Dichlorhydrochinondisulfosäure (S. 196).

**Tetraoxychinon,** früher *Dihydrocarboxylsäure* genannt, $C_6(OH)_4O_2$, schwarze Nadeln mit grünem Metallschimmer, entsteht aus Hexaoxybenzol durch Oxydation der wässerigen Lösung an der Luft (B. **18**, 507, 1837) und aus Diamidodioxychinon (s. o.) beim Kochen mit Salzsäure, sowie aus Inosit (s. d.) mit conc. Salpetersäure. Es ist eine zweibasische Säure.

**Homologe Oxychinone** wurden aus halogensubstituirten homologen Chinonen mit Alkalilauge und aus Amido- oder Anilidochinonen durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure dargestellt. **Dianilidotoluchinon,** F. 232°, gibt **Anilidooxytoluchinon,** Zersetzungsp. 250°, und **Dioxytoluchinon** $CH_3C_6H(OH)_2O_2$, F. 177° (B. **16**, 1559). **Dioxy-m-xylochinon** $C_6(CH_3)_2O_2(OH)_2$, rothe Blättchen, F. 167°, aus Amidodimethylphloroglucin (M. **21**, 1).

**Oxythymochinon** $(C_3H_7)(CH_3)C_6H(OH):O_2$, F. 166°, aus Brom- oder Methylamidothymochinon. **Dioxythymochinon,** F. 213° (B. **14**, 95).

Wahrscheinlich gehört auch die in der Wurzel von *Trixis pipitzahuac* vorkommende **Pipitzahoïnsäure** $C_{15}H_{19}(OH):O_2$, F. 103°, zu den homologen einkernigen Oxychinonen. Sie erinnert in ihrem Verhalten an das Oxythymochinon. **Oxypipitzahoïnsäure** $C_9H_{18}:C_6(OH)_2:O_2$ (?), F. 138° (A. **237**, 90).

**Polychinoylverbindungen.** Wie bei dem Benzochinon (S. 201) erwähnt wurde, hatte Woskresensky diesen Körper ursprünglich *Chinoyl* genannt. In etwas anderem Sinne führten Nietzki und Benckiser diesen Namen ein, nämlich für die Chinongruppe $O_2$, als sie im *Dioxydichinoylbenzol* und im *Trichinoylbenzol* Körper entdeckten, die mehr als eine Chinongruppe $O_2$ enthielten. Der Einfachheit wegen kürzten sie diese Namen ab in **Dioxydichinoyl** und **Trichinoyl.**

**Dioxydichinoyl,** *Rhodizonsäure* $C_6(OH)_2:O_2:O_2$, entsteht durch Reduction von Trichinoyl mit wässeriger schwefliger Säure (B. **18**, 513). Es bildet farblose, in Wasser leicht lösliche und zersetzliche Blättchen. Das **Kaliumsalz** $C_6(OK)_2:O_2:O_2$, aus der Säure mit Potasche darstellbar, bildet sich auch durch Waschen von Kohlenoxydkalium (S. 199) mit Alkohol. Dunkelblaue in Wasser mit gelber Farbe lösliche Nadeln (B. **18**, 1838). Ueber die Constitution der Rhodizonsäure s. B. **23**, 3140.

**Trichinoyl** $C_6O_6+8H_2O$, ist wahrscheinlich *Hexaketohexamethylen* (B. **20**, 322). Es bildet sich bei der Oxydation von Dioxydichinoyl und Diamidotetraoxybenzol (S. 199) mit Salpetersäure. Weisses mikrokrystallinisches Pulver (B. **18**, 504). Es schmilzt gegen 95° unter Bildung von Wasser und $CO_2$;

ebenso zersetzt es sich beim Erwärmen mit Wasser auf 90°. Durch Reduction mit Zinnchlorür bildet es Hexaoxybenzol (S. 200), welches sich in alkalischer Lösung zu Tetraoxychinon $C_6(O_2)(OH)_4$ oxydirt (s. o.).

Die genetischen Beziehungen des Kohlenoxydkaliums zu dem Phenol wurden von Nietzki und Benkiser 1885 entdeckt. Vgl. das folgende Schema:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Phenol | | $C_6H_5OH$ | | $C_6(OK)_6$ | Kohlenoxydkalium |
| Tetrachlorchinon | ↓ | $C_6Cl_2Cl_2O_2$ | ↓ | $C_6(OH)_2(OH)_2(OH)_2$ | Hexaoxybenzol |
| Nitranilsäure | ↓ | $C_6(NO_2)_2(OH)_2O_2$ | ↗ | $C_6(OH)_2(OH)_2O_2$ | ↑ Tetraoxychinon |
| Diamidotetraoxybenzol | ↓ | $C_6(NH_2)_2(OH)_2(OH)_2$ | ✕ | $C_6(OH)_2O_2O_2$ | ↓ Rhodizonsäure oder Dioxydichinoyl |
| Diamidodioxychinon | ↓ | $C_6(NH_2)_2(OH)_2O_2$ | ↘ | $C_6O_2O_2O_2$ | ↑ Trichinoyl. |

Anhang. Aus dem Trichinoyl und dem Dioxydichinoyl, sowie einiger hexasubstituirten Benzolderivaten, aus denen sich diese Polychinoylverbindungen leicht bilden, dem Hexaoxybenzol, dem Diamidotetraoxybenzol u. a. entstehen leicht pentacarbocyclische Verbindungen, die daher im Anschluss an die Polychinoyle abgehandelt werden sollen (S. 11, 12):

**Krokonsäurehydrür** $C_5H_4O_5$ bildet sich, wenn man die Rhodizonsäure mit überschüssiger Alkalilauge, oder die Krokonsäure mit Jodwasserstoffsäure behandelt. Sie ist durch ihr **Baryumsalz** $C_5H_2BaO_5+2H_2O$ gekennzeichnet. Ihre Entstehung ist wohl auf den Zerfall einer unbeständigen Oxysäure zurückzuführen, die durch Einwirkung von Alkalilauge auf zwei miteinander verbundene CO-Gruppen der Rhodizonsäure entsteht (vgl. Benzilsäureverschiebung):

```
HOC.CO.CO              HOC.CO       CO2H          HOC.CO      H              HOC.CO
 ||     |  (?) → (      ||      >C<      ?) →      ||     >C<    (?) →         ||     >CO ;
HOC.CO.CO              HOC.CO       OH            HOC CO      HO             HOC.CO
Rhodizonsäure          unbest. Oxysäure           Krokonsäurehydrür          Krokonsäure.
```

**Krokonsäure** $C_5O_3(OH)_2+3H_2O$, schwefelgelbe Blätter, sie verliert das Krystallwasser bei 100° und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sie bildet sich durch alkalische Oxydation aus Hexaoxybenzol, Dioxydichinoyl, Diamidotetraoxybenzol u. a. m., wobei als Zwischenkörper Krokonsäurehydrür auftritt, das leicht in Krokonsäure selbst übergeht. Trichinoyl zerfällt beim Kochen mit Wasser in $CO_2$ und Krokonsäure: $C_6O_6+H_2O=C_5H_2O_5+CO_2$. **Kaliumsalz** $C_5O_5K_2+3H_2O$ orangegelbe Nadeln, daher der Name von χρόκος Safran (Gmelin 1825).

**Leukonsäure** *[Pentaketocyclopentan]* $C_5O_5+4H_2O$, kleine farblose Nadeln. Sie ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich. Die Leukonsäure wird durch Oxydation der Krokonsäure mit Salpetersäure und Chlor erhalten und wird durch schweflige Säure wieder zu Krokonsäure reducirt. Sie steht zur Krokonsäure in demselben Verhältniss wie die Rhodizonsäure zum Trichinoyl. Pentoxim $C_5(:NOH)_5$, Zersetzungspunkt 172°, ist isomer mit Knallsäure, Cyansäure, Cyanursäure und geht durch Reduction in **Pentamidopentol** oder *Pentaamidocyclopentadiën* $C_5H(NH_2)_5$ (vgl. S. 13) über (B. 22. 916).

## Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Chinone.

Die Chinonsauerstoffatome können durch N(OH), NCl, NH, $NC_6H_5$ und ähnliche Gruppen vertreten werden.

**Chinondioxime.** Bei den Nitrosophenolen (S. 181) und bei der Erörterung der Fittig'schen Diketonformel für das p-Chinon wurde darauf hingewiesen, dass viele Chemiker in den Nitrosophenolen, die man auch aus den p-Chinonen durch Hydroxylaminchlorhydrat erhält, die Monoxime der

p-Chinone sehen. In der That gehen die p-Nitrosophenole durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in die p-Chinondioxime über. Natürlich kann man die beiden Körperklassen auch gemäss der Hyperoxydformel der p-Chinone constituirt auffassen (S. 201). o-Chinondioxime entstehen durch Reduction von o-Dinitrosobenzolen (S. 70); sie gehen leicht durch Wasserabspaltung in Anhydride, sog. *Furazan*derivate (s. d.) über (A. **307**, 28).

Die p-Chinondioxime geben mit Essigsäureanhydrid Diacetylverbindungen. Durch Oxydation an der Luft in alkalischer Lösung gehen sie in p-*Dinitrosobenzole* (S. 71), durch Salpetersäure in p-*Dinitrobenzole* (S. 66) über (B. **21**, 428).

**p-Chinondioxim** $C_6H_4[1,4](N.OH)_2$, farblose oder gelbe Nadeln, zersetzt sich gegen 240°; **Mono- und Dibenzoylchinondioxim** s. C. 1903 I, 1409. **Toluchinondioxim** verpufft bei 220° (B. **21**, 679). **p-Xylochinondioxim**, F. gegen 272° (B. **20**, 978).

**o-Chinondioxim** $C_6H_4[1,2](NOH)_2$, gelbe Nädelchen, löst sich in Alkalien mit rother Farbe und geht schon beim Stehen oder Erwärmen in alkalischer Lösung in sein Anhydrid $C_6H_4N_2O$, F. 55°, über.

Dinitrosoresorcin liefert mit Hydroxylamin **Dichinoyltrioxim** $C_6H_2O(NOH)_3$ und **Dichinoyltetroxim** $C_6H_2(NOH)_4$; letzteres gibt bei der Oxydation mit Na-Hypochlorit: Tetranitrosobenzol (S. 71) (B. **30**, 181; **32**, 505).

**Chinonchlorimide** sind als Diketone oder als Hyperoxyde aufzufassen, in denen Sauerstoff durch die Gruppe -NCl vertreten ist, entsprechend den Formeln

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\NCl\end{matrix}\right. \text{ oder } C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\|\\NCl\end{matrix}\right. \text{ und } C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NCl\\NCl\end{matrix}\right. \text{ oder } C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NCl\\|\\NCl\end{matrix}\right.$$

Chinonchlorimid • Chinondichlorimid.

Sie entstehen aus den p-Amidophenol- oder p-Phenylendiaminchlorhydraten durch Oxydation mit wässeriger Chlorkalklösung und gehen durch Reduction wieder in p-Amidophenole oder p-Phenylendiamine über. Die Monochlorimide bilden mit Phenolen und tertiären Anilinen die Indophenolfarbstoffe (S. 208).

**Chinonchlorimid** $O[1]C_6H_4[4]NCl$, F. 85°, entsteht auch bei der Oxydation von Anilin mit unterchloriger Säure (A. **311**, 78); es bildet goldgelbe Krystalle, riecht chinonartig, löst sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, mit dessen Dämpfen es flüchtig ist. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Chinon und Salmiak (J. pr. Ch. [2] **23**, 435).

**Chinondichlorimid** $C_6H_4[1,4](NCl)_2$, Nadeln, die bei 124° verpuffen (B. **12**, 47).

**Trichlorchinonchlorimid**, F. 118° (J. pr. Ch. [2] **24**, 429).

**Dibromchinonchlorimid**, F. 80° (B. **16**, 2845).

**Chinonphenylhydrazone:** Während Phenylhydrazin und alkylirte Phenylhydrazine von Chinon oxydirt werden, entstehen mit α-Acetyl- und Benzoylphenylhydrazin: **Chinonacetyl- bez. -benzoylphenylhydrazon** $O:C_6H_4:NN(Ac)C_6H_5$, F. 118° und 171°; durch hydrolytische Spaltung erhält man aus diesen Verbindungen p-Oxyazobenzol (S. 185), welches beim Acyliren die isomeren Acyloxyazobenzole $AcOC_6H_4N_2C_6H_5$ liefert (C. 1900 I, 30; 1901 II, 278). — Ueber die Auffassung der o-Azophenole als Hydrazone von o-Chinonen s. S. 185.

**Chinon-semicarbazone** und **-amidoguanidone:** Besser als mit Phenylhydrazinen reagiren die Chinone mit Semicarbazid und Amidoguanidin. **Chinonmono- und -bissemicarbazon** $C_6H_4O(NNHCONH_2)$ und $C_6H_4(NNHCONH_2)_2$, F. 171° und 243°, aus Chinon und HCl-Semicarbazid. **Chinonmono- und -bisamidoguanidon** $C_6H_4O[NNHC(NH)NH_2]$ und $C_6H_4[NNHC(NH)NH_2]_2$

entstehen ebenso aus Amidoguanidinnitrat und Chinon bei Gegenwart von Salpetersäure (A. **302**, 311).

**Chinondiazide:** Bei den Diazosalzen der o- und p-Amidophenole (S. 184) wurde bereits darauf hingewiesen, dass die entsprechenden Diazohydrate leicht in gelb gefärbte Anhydride übergehen, die den Chinonen nahestehen und wahrscheinlich als o- und p-**Chinondiazide** $\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}>C_6H_4=O$ aufzufassen sind; ähnlich verhalten sich die Diazoniumsalze des p-Amidodiphenylamins $NH_2C_6H_4NHC_6H_5$, welche beim Versetzen mit Ammoniak p-Chinondiazidanil $\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}>C_6H_4\cdot NC_6H_5$ bilden (B. **35**, 888).

**Chinonimide. Chinonanile: Diamidochinonimid** $(NH_2)_2C_6H_2(O)NH$ oder **Amidodiimidophenol** $(HO)(NH_2)C_6H_2(NH)_2$ wird aus Triamidophenol (S. 184) erhalten (A. **215**, 351).

**Chinonphenylimid,** *Chinonmonanil* $C_6H_4O(NC_6H_5)$, F. 97°, feuerrothe Krystalle, entsteht durch Oxydation von p-Oxydiphenylamin mit HgO in Benzollösung und geht durch Reduction in dasselbe über (B. **21**, R. 434).

Chinondiimid und Dibromchinondiimid s. B. **35**, 2495.

**Diphenyl-p-azophenylen,** *Chinondianil* $C_6H_4(NC_6H_5)_2$, F. 176—180°, wird durch Oxydation von Diphenylamin (S. 85) und Diphenyl-p-phenylendiamin (B. **21**, R 656) erhalten. Durch Reduction geht das Chinondianil in Diphenyl-p-phenylendiamin über; mit HCl gibt es gechlorte Diphenylphenylendiamine (C. 1902 I, 526). Beide Anile stehen zu den entsprechenden Diphenylaminabkömmlingen in ähnlicher Beziehung wie Chinon zu Hydrochinon:

$$C_6H_4<\overset{O}{\underset{O}{\vdots}} \qquad C_6H_4<\overset{O}{\underset{NC_6H_5}{\vdots}} \qquad C_6H_4<\overset{NC_6H_5}{\underset{NC_6H_5}{\vdots}}$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \qquad C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NHC_6H_5\end{matrix} \qquad C_6H_4<\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}.$$

In den Benzolrest von Chinonanil und Chinondianil lassen sich ebenso leicht zwei Phenylamidogruppen einführen wie in das Chinon selbst, aus dem, wie früher (S. 202) erwähnt wurde, beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Anilin: *Dianilidochinon* neben Hydrochinon entstehen. Ist nämlich bei dieser Reaction Essigsäure (B. **18**, 787) zugegen, so bildet sich **Dianilidochinonanil** $(C_6H_5NH)_2C_6H_2(O)(NC_6H_5)$, F. 202°, braunrothe Nadeln, das auch beim Erwärmen von Chinonmonanil mit Anilin neben p-Oxydiphenylamin (B. **21**, R. 656) und bei der Oxydation von Anilin mit $H_2O_2$ in schwach saurer Lösung (B. **15**, 3574) auftritt.

**Dianilidochinondianil,** *Azophenin* $(C_6H_5NH)_2C_6H_2(NC_6H_5)_2$, F. 241°, granatrothe Blättchen, entsteht 1. wenn man Chinondianil mit Anilin erwärmt neben Diphenyl-p-phenylendiamin (B. **21**, R. 656), 2. beim Zusammenschmelzen von Chinon mit Anilin und Anilinchlorhydrat (B. **21**, 683); 3. aus Amidoazobenzol, p-Nitrosophenol, p-Nitrosodiphenylamin durch Einwirkung von Anilin (B. **20**, 2480). Durch Erhitzen wird es in *Fluorindin* (s. d.) umgewandelt (B. **23**, 2791; **31**, 1789).

Die Chinonanile sind wichtige Zwischenproducte bei der Bildung der *Indulin*farbstoffe (s. d.) (B. **25**, 2731; A. **262**, 247).

**Indophenole** und **Indoaniline.** Von dem Chinonmonanil oder Chinonphenylimid leiten sich die Indophenole und die Indoaniline in der Weise ab, dass das p-Wasserstoffatom der Anilgruppe durch eine OH- oder eine $NH_2$-Gruppe ersetzt ist. Die Indophenole und Indoaniline sind Farbstoffe. Wie

viele Farbstoffe werden sie durch Addition von Wasserstoff entfärbt, es entstehen Leukoverbindungen, p-disubstituirte Diphenylamine. Nomenklatur s. B. **29**, R. 24.

**Indophenole** entstehen 1. durch Einwirkung von Phenolen auf Chinonchlorimid; 2. durch Oxydation des Gemenges eines p-Amidophenols mit einem Phenol. Sie lösen sich in Alkohol mit rother Farbe und besitzen einen phenolartigen Character. Ihre Alkali- und Ammoniumsalze sind in Wasser mit blauer Farbe löslich.

**Chinonphenolimid** $C_6H_4<^{NC_6H_4OH}_{\dot{O}}$ entsteht auch aus *Phenolblau* (s. u.) durch Erhitzen mit Natronlauge (B. **18**, 2916), konnte aber seiner Unbeständigkeit wegen bisher nicht in freiem Zustande erhalten werden. Durch Reduction geht es in das farblose p-Dioxydiphenylamin (S. 183) über, aus dem es durch Oxydation mit HgO wieder entsteht (B. **32**, 689).

**Dibromchinonphenolimid** $C_6H_2Br_2<^{NC_6H_4OH}_{\dot{O}}$, aus Dibromchinonchlorimid, ist beständiger als das Chinonphenolimid. Dunkelrothe metallglänzende Prismen, die sich in Alkohol und Aether mit fuchsinrother Farbe lösen. Durch starke Mineralsäuren wird es in Dibromamidophenol und Chinon gespalten.

**Indoaniline** bilden sich 1. durch Einwirkung von Chinonchlorimid auf Dimethylanilin in alkoholischer Lösung; 2. durch Einwirkung von Nitroso- und Nitrodimethylanilin auf Phenol in alkalischer Lösung, namentlich in Gegenwart von Reductionsmitteln (1879 Witt); 3. durch Oxydation des Gemenges eines p-Phenylendiamins mit einem Phenol, oder eines p-Amidophenols mit einem primären Monamin in alkalischer Lösung mit unterchlorigsaurem Natron (1877 Nietzki) (B. **28**, R. 470).

Die Indoaniline sind schwache Basen. Gegen Alkalien sind sie ziemlich beständig; durch Säuren, mit denen sie zunächst farblose Salze bilden, werden sie leicht in Chinone und die p-Phenylendiamine zersetzt. Durch Reduction: Aufnahme von 2H-Atomen, werden sie in ihre Leukoverbindungen: Amidooxydiphenylamine (s. o.) übergeführt, welche leicht wieder zu den Indoanilinen oxydirt werden können, in alkalischer Lösung schon durch Luft. Die freien Indoaniline besitzen eine tiefblaue Farbe und können als Farbstoffe Anwendung finden. Hierzu werden sie in die alkalilöslichen Leukokörper übergeführt, mit welchen die Zeuge imprägnirt oder bedruckt werden; durch Oxydation, an der Luft oder mit Kaliumbichromat, wird dann der Farbstoff entwickelt.

**Chinonanilinimid** $C_6H_4<^{N.C_6H_4NH_2}_{\dot{O}}$, ein violetter Farbstoff, der durch Oxydation von p-Phenylendiamin und Phenol gebildet wird.

**Chinondimethylanilinimid,** *Phenolblau* $C_6H_4<^{N.C_6H_4N(CH_3)_2}_{\dot{O}}$, aus as-Dimethyl-p-phenylendiamin und Phenol entstehend, ist grünblau gefärbt und löst sich in Säuren mit blauer Farbe. Durch Kochen mit Natronlauge wird es unter Abspaltung von Dimethylamin in Chinonphenolimid verwandelt. Durch Schwefelsäure wird es in Chinon und Dimethyl-p-phenylendiamin gespalten; diese Reaction ist allgemein, kann daher gelegentlich zur Darstellung von Chinonen dienen (B. **28**, R. 471; **29**, R. 24).

**Indamine.** Von den Indoanilinen leiten sich die Indamine ab durch Ersatz des Chinonsauerstoffatoms durch die Imido- oder Alkylimidogruppe. Sie

sind also Abkömmlinge des Chinondiimids (S. 208) und stehen in naher Beziehung zu p-Diamidodiphenylamin, das durch Reduction aus dem einfachsten Indamin entsteht und die Leukoverbindung dieses Indamins ist.

Die Indamine entstehen: 1. durch Oxydation des Gemenges eines p-Phenylendiamins mit einem Anilin in neutraler Lösung und in der Kälte (Nietzki); 2. durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Aniline oder m-Diamine (Witt). Sie sind schwache Basen, bilden mit Säuren blau oder grün gefärbte Salze, werden aber durch überschüssige Säure sehr leicht in Chinon und das Diamin gespalten. Wegen ihrer Unbeständigkeit finden sie keine Anwendung und sind nur als Zwischenproducte bei der Fabrikation von *Thionin*- und *Safranin*farbstoffen, in welche sie leicht übergeführt werden können, von Bedeutung. Ueber die Beziehungen der Indophenole, Indaniline und Indamine zu den Farbstoffen der *Oxazin-, Thiazin- und Diazin*reihe wie Resorufin, Methylenblau, Induline und Safranine vgl. die letzteren.

**Phenylenblau** $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}NC_6H_4NH_2\\ \dot{N}H\end{smallmatrix}$ wird durch Oxydation von p-Phenylendiamin mit Anilin gebildet. Seine Salze sind grünblau gefärbt. Durch Reduction bildet es Diamidodiphenylamin. Sein Tetramethylchorid:

**Dimethylphenylengrün**, Bindschedler's *Grün* $N{<}\begin{smallmatrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4=N(CH_3)_2Cl\end{smallmatrix}$, wird durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit Dimethylanilin gebildet. Seine Salze lösen sich in Wasser mit grüner Farbe. Durch Reduction entsteht aus ihm Tetramethyldiamido-diphenylamin. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren wird es in Chinon und Dimethylanilin zersetzt (B. **16**, 865; **17**, 223). Beim Stehen mit Natronlauge entsteht aus ihm durch Abspaltung von Dimethylamin Phenolblau, welches weiter Chinonphenolimid bildet (S. 209) (B. **18**, 2915).

**Toluylenblau** $C_{15}H_{18}N_4 = N{<}\begin{smallmatrix}C_6H_4.N(CH_3)_2\\ C_7H_5(NH_2):NH\end{smallmatrix}$, entsteht aus gew. m-Toluylendiamin (S. **105**) durch Oxydation im Gemenge mit Dimethyl-p-phenylendiamin oder durch Einwirkung von Nitroso-dimethylanilinchlorhydrat. Seine Salze mit 1 Aeq. der Säuren sind schön blau gefärbt und werden durch überschüssige Mineralsäuren unter Bildung der zweisäurigen Salze entfärbt. Beim Kochen mit Wasser wird es in den Azinfarbstoff *Toluylenroth* (s. d.) verwandelt.

Der genetische Zusammenhang der Indamine mit den Indoanilinen und dem Indophenol ergibt sich aus der Möglichkeit das einfachste Indamin in das Chinonanilinimid und dieses in das Chinonphenolimid umzuwandeln (Möhlau, B. **16**, 2843; **18**, 2915).

Vertreter der Indophenole, Indoaniline und Indamine, welche den Naphtalinrest enthalten, sind ebenfalls in grösserer Anzahl bekannt geworden und manche, wie das *Naphtolblau* (s. d.) oder »*Indophenol*«, haben technische Verwendung gefunden (B. **18**, 2916).

## 9. Die Phenylparaffinalkohole und ihre Oxydationsproducte.

In den vorhergehenden Abschnitten der einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden die Körperklassen behandelt, welche entstehen, wenn man die Wasserstoffatome des Benzols selbst oder des Benzolrestes der Alkylbenzole durch die Atome

anderer Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt: Die *Halogen*substitutionsproducte (S. 54—61), die *stickstoff*haltigen Abkömmlinge der Benzolkohlenwasserstoffe (S. 62—154), aromatische *Phosphor-*, *Arsen-*, *Antimon-*, *Wismuth-*, *Bor-* und *Silicium-* und *Zinn*verbindungen (S. 155—156), die Phenyl*metall*verbindungen (S. 157), die *Sulfosäuren* und ihre Verwandten (S. 158—165), die *Phenole* (S. 166—200), die *Chinone* (S. 200—210).

An diese Verbindungen reihen sich die durch Ersatz der Wasserstoffatome der Alkylgruppen aus den Alkylbenzolen entstehenden Körperklassen. Wie bei den aliphatischen Substanzen werden die sauerstoffhaltigen Umwandlungsproducte als die Haupt- oder Grundverbindungen betrachtet. Auf jede Klasse derselben folgen die zugehörigen Halogen-, Schwefel- und Stickstoff-haltigen Verbindungen, bei denen sämmtliche, oder ein Theil der in den Hauptverbindungen mit Sauerstoff gesättigten Kohlenstoffvalenzen an die genannten Elemente gebunden sind. An die Spitze treten, wie bei den aliphatischen Verbindungen, die Körper, bei denen ein Kohlenstoffatom einer Alkylseitenkette mit Sauerstoff verbunden ist:

1 a) *Die einwerthigen Phenylparaffinalkohole und ihre Oxydationsproducte: Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren.*

Natürlich zeigen die Verbindungen, soweit es die reactionsfähigen aliphatischen Reste angeht, grosse Aehnlichkeit mit den einwerthigen aliphatischen Alkoholen und ihren Oxydationsproducten (s. Bd. I), woran die Benennung und Auffassung als *Phenyl*substitutionsproducte aliphatischer Substanzen erinnert (S. 22).

Jeder dieser Alkylbenzol-Abkömmlinge bildet einen Ausgangskörper, von dem sich durch Ersatz der Wasserstoffatome des Phenylrestes in ähnlicher Weise wie vom Benzol selbst zahlreiche Abkömmlinge ableiten. Im Allgemeinen werden die Benzolrestsubstitutionsproducte der *Phenylfett*körper, sofern sie erwähnenswerth sind, im Anschluss an die betreffenden Hauptverbindungen angeführt. Nur die im Benzolrest hydroxylirten Abkömmlinge der einwerthigen aromatischen Alkohole und ihrer Oxydationsproducte, die gleichzeitig den Charakter der Phenole zeigen, werden als

1 b) *Einwerthige Oxyphenylparaffinalkohole und ihre Oxydationsproducte* für sich zusammengestellt.

Hierauf folgen: 2. *Mehrwerthige Phenylparaffinalkohole, bei denen an je einer Seitenkette nur je ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.* Den Schluss dieses Abschnittes bilden 3. *Mehr-*

*werthige Phenylparaffinalkohole, bei denen an einer Seitenkette mehr als ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.*

In den darauffolgenden Abschnitten werden sodann die einkernigen Benzolderivate mit ungesättigten Seitenketten zusammengefasst.

## 1a. Einwerthige Phenylparaffinalkohole und ihre Oxydationsproducte.

### 1. Einwerthige Paraffinalkohole.

Durch Eintritt einer Hydroxylgruppe in den Alkylrest eines Alkylbenzols leiten sich die *wahren Alkohole* der Benzolklasse ab: *primäre, secundäre* und *tertiäre.* Durch Oxydation gehen die primären Alkohole in *Aldehyde* und *Carbonsäuren,* die secundären in *Ketone* über.

→ Benzaldehyd $C_6H_5CHO$ → Acetophenon . . . $C_6H_5CO.CH_3$
→ Benzoësäure $C_6H_5COOH$ → Phenylmethylcarbinol $C_6H_5CH(OH)CH_3$
→ Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$.

Bildungsweisen. Die Aehnlichkeit des Benzylalkohols und seiner Homologen mit dem Aethylalkohol kommt zunächst in den Bildungsweisen beider Körperklassen zum Ausdruck: 1. Durch Verseifung der in einer Seitenkette monohalogensubstituirten Alkylbenzole, der Halogenwasserstoffsäureester der Benzylalkohole, wie Benzylchlorid, mit Wasser allein (A. **196**, 353), mit Wasser und Bleioxyd (A. **143**, 81), oder mit Potaschelösung, sowie durch Ueberführung der Chloride in Acetate und Verseifen der letzteren entstehen Benzylalkohole.

2. Aus primären Aminen, den Reductionsproducten aromatischer Säurenitrile, durch salpetrige Säure, z. B. Cumo- und Hemimellibenzylalkohol.

3. Aus den entsprechenden Aldehyden und Ketonen durch Reduction mit nascirendem Wasserstoff.

4. Aus den aromatischen Aldehyden entstehen die Phenylparaffinalkohole durch Behandlung mit alkoholischer oder wässeriger Kalilauge neben den entsprechenden Carbonsäuren, eine Reaction, die bei den Paraffinaldehyden nur vereinzelt auftritt (B **14**, 2394; C. 1902 I, 1212); aus 2 Mol. Benzaldehyd entsteht Benzylalkohol und benzoësaures Kali; wobei wahrscheinlich Benzoësäurebenzylester als Zwischenproduct auftritt (C. 1899 II, 1111):

$$2C_6H_5CHO \longrightarrow C_6H_5COOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{KOH} C_6H_5COOK + C_6H_5CH_2OH.$$

5. Aus Amiden aromatischer Carbonsäuren, die das Carboxyl am Benzolkern enthalten, durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung (B. **24**, 173).

6. Durch Reduction ungesättigter Alkohole: Zimmtalkohol $C_6H_5CH=CH.CH_2OH$ geht in Hydrozimmtalkohol $C_6H_5CH_2.CH_2.CH_2OH$ über.

7. Kernsynthetisch durch Einwirkung von Alkylmetallverbindungen auf Aldehyde, Ketone oder Säurechloride: a) aus Phenylmagnesiumbromid (S. 157) und Aceton entsteht Phenyldimethylcarbinol $C_6H_5C(OH)(CH_3)_2$; b) aus arom. Aldehyden, Ketonen, Säureestern oder Chloriden mit Zinkalkylen und besonders mit Magnesiumalkylhaloïden (s. Bd. I) entstehen sek. und tert. Phenylparaffinalkohole, von denen die letzteren leicht unter Wasserverlust in Olefinbenzole übergehen (C. 1901 I, 1357; II, 623; B. **35**, 2633).

**Benzylalkohol**, *Phenylcarbinol, [Phenylmethylol]* $C_6H_5CH_2OH$, F. 206°, $D_{0}$ 1,062, ist isomer mit den Kresolen (S. 170). Er findet sich als Benzoë- und Zimmtsäurebenzylester im *Peru-* und *Tolubalsam* und im *Storax* (A. **169**, 289), als Essigester und zum Theil auch in freier Form in manchen aetherischen Oelen, z. B. dem Jasminblüthenöl (B. **32**, 567). Er entsteht nach den oben angegebenen Bildungsweisen 1., 2., 3., 4. aus Benzylchlorid, Benzaldehyd und Benzamid, von denen die Reactionen 1. und 3. als Darstellungsmethoden benutzt werden. Der Benzylalkohol bildet eine farblose Flüssigkeit, die schwach aromatisch riecht und sich in Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether löst. Durch Oxydation bildet er Benzaldehyd und Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure wird die OH-Gruppe durch Halogene ersetzt. Bei der Destillation mit conc. Kalilauge entstehen Benzoësäure und Toluol.

Geschichte. Bereits 1832 hatten Liebig und Wöhler im Verlaufe ihrer berühmten Untersuchung über das Radical Benzoyl den Benzylalkohol als Einwirkungsproduct von alkoholischem Kali auf Benzaldehyd unter Händen (A. **3**, 254, 261). Entdeckt wurde der Benzylalkohol beim Studium dieser Reaction erst 1853 von Cannizzaro.

**Homologe Phenylparaffinalkohole.** Die primären Alkohole wurden meist nach den Methoden 1., 2., 3., 4. dargestellt, der Hydrozimmtalkohol nach Methode 6., die secundären nach Methode 1. oder durch Reduction der Ketone nach Methode 3., secundäre und tertiäre Alkohole wurden nach Methode 7. erhalten.

Kernhomologe Benzylalkohole:

| | | F. | Kp. | |
|---|---|---|---|---|
| **o-Tolylcarbinol** . . . | $CH_3[2]C_6H_4[1]CH_2OH$ | 34° | 223° | (B. **24**, 174). |
| **m-Tolylcarbinol** . . . | $CH_3[3]C_6H_4[1]CH_2OH$ | flüss. | 217° | (B. **18**, R. 66). |
| **p-Tolylcarbinol** . . . | $CH_3[4]C_6H_4[1]CH_2OH$ | 59° | 217° | (A. **124**, 255). |
| 2,4-**Dimethylbenzylalkohol** | $(CH_3)_2[2,4]C_6H_3[1]CH_2OH$ | 22° | 232° | (B. **21**, 3085). |
| 3,5-**Mesitylalkohol** . . . | $(CH_3)_2[3,5]C_6H_3[1]CH_2OH$ | flüss. | 220° | (B. **16**, 1577). |
| 2,4,5-**Cumobenzylalkohol** . | $(CH_3)_3[2,4,5]C_6H_2[1]CH_2OH$ | 168° | — | (B. **24**, 2411). |
| 3,4,5-**Hemimellibenzylalkoh.** | $(CH_3)_3[3,4,5]C_6H_2[1]CH_2OH$ | 78° | — | (B. **24**, 2411). |
| **Mellithylalkohol** . . | $(CH_3)_5C_6.CH_2OH$ | 160° | — | (B. **22**, 1217). |
| **p-Cuminalkohol** . . . | $(CH_3)_2CH[4]C_6H_4[1]CH_2OH$ | — | 246°. | |

Von anderen Homologen seien erwähnt: Phenylaethylalkohole: **Benzylcarbinol**, *β-Phenylaethylalkohol* $C_6H_5CH_2.CH_2.OH$, Kp. 219°, bildet den Hauptbestandtheil des aetherischen Oeles aus Rosenblättern (B. **34**, 2803). **Phenylmethylcarbinol** $C_6H_5CH(OH)CH_3$, Kp. 203°, aus Benzaldehyd und $CH_3MgJ$ (C. 1901 II, 623).

Phenylpropylalkohole: **Hydrozimmtalkohol** $C_6H_5CH_2CH_2CH_2OH$, Kp. 235°, sein Zimmtsäureester findet sich im Storax (A. 188, 202; C. 1901 I, 69). **Benzylmethylcarbinol** $C_6H_5CH_2CH(OH)CH_3$, Kp. 215°. **Phenylaethylcarbinol** $C_6H_5CH(OH)CH_2CH_3$, Kp. 221°, entsteht ebenso wie **Phenylpropyl-, Phenylisopropyl-, Phenylisobutyl-** und **Phenylisoamylcarbinol**, $Kp._{10}$ 114°, $Kp._{15}$ 113°, $Kp._{9}$ 122° und $Kp._{8}$ 132°, aus Benzaldehyd mit den entsprechenden Alkylmagnesiumjodiden (C. 1901 II, 623). **Phenyldimethylcarbinol** $C_6H_5$

$C(OH)(CH_3)_2$, F. 23°, Kp.$_{10}$ 94°, wird aus Phenylmagnesiumbromid mit Aceton sowie aus Acetophenon oder Benzoësäuremethylester mit Magnesiummethyljodid erhalten. **Allylaethylphenylcarbinol** $C_6H_5C(OH)(C_2H_5)C_3H_5$, Kp. 238—242° aus Phenylaethylketon, Allyljodid und Zink (J. pr. Ch. [2] **57**, **44**). **Benzyldimethylcarbinol** $C_6H_5.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$, F. 21°, Kp. 225°.

**Abkömmlinge der Phenylparaffinalkohole.** Halogenwasserstoffsäureester, Benzylchlorid und Benzylbromid entstehen durch Einwirkung von Chlor oder Brom (S. 59) auf kochendes Toluol (Beilstein, A. **148**, 369). Die Einwirkung wird befördert durch das Sonnenlicht (vgl. C. 1898 I, 1019). Benzylchlorid, -bromid und -jodid bilden sich auch aus Benzylalkohol und Halogenwasserstoffsäuren, Benzyljodid auch aus Benzylchlorid und Jodkalium (A. **224**, 126):

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Benzylchlorid** | $C_6H_5CH_2Cl$, | flüssig, | Kp. 176°. |
| **Benzylbromid** | $C_6H_5CH_2Br$, | » | » 210°. |
| **Benzyljodid** | $C_6H_5CH_2J$, | F. 24° | zers. |

**Benzylchlorid**, isomer mit den drei Chlortoluolen (S. 60), ist ein wichtiges Reagenz, mit dessen Hilfe zahlreiche Abkömmlinge des Benzylalkohols dargestellt wurden, denn sein Chloratom ist leicht des doppelten Austauschs fähig. Beim Erhitzen mit Wasser geht es in Benzylalkohol über, mit Wasser und Bleinitrat in Benzaldehyd und Benzoësäure:

$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2Cl \longrightarrow \begin{cases} \longrightarrow C_6H_5CH_2OH \\ \longrightarrow C_6H_5CHO \longrightarrow C_6H_5COOH. \end{cases}$$

Aether aus Benzylchlorid mit Natriumalkoholaten: **Benzylmethylaether**, Kp. 168°. **Benzylaethylaether**, Kp. 185°. **Benzylaether** $(C_6H_5CH_2)_2O$, Kp. 296° aus Benzylalkohol mit Borsäureanhydrid (A. **241**, 374). **Methylendibenzylaether** $CH_2(OCH_2C_6H_5)_2$ (A. **240**, 200). **Benzylarabinosid** $C_5H_9O_5CH_2C_6H_5$, F. 172° (B. **27**, 2482). **Benzylphenylaether**, F. 39°, Kp. 287°.

Homologe Phenylalkylchloride. **α-Chloraethylbenzol** $C_6H_5CHCl.CH_3$, Kp. 194°. (ω-) **β-Chloraethylbenzol** $C_6H_5CH_2CH_2Cl$, Kp.$_{17}$ 93°. o-, m-, p-**Methylbenzylchlorid** $CH_3C_6H_4CH_2Cl$ kochen bei 198°, 195° und 192°. **α-Chlorpropylbenzol** $C_6H_5CHCl.CH_2.CH_3$ und **β-Chlorpropylbenzol** $C_6H_5CH_2.CHClCH_3$ kochen bei etwa 203—207° unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung von α-Phenylpropylen $C_6H_5.CH:CH.CH_3$ und **Allylbenzol** $C_6H_5CH_2.CH{=}CH_2$.

**Benzylphosphate**: Mono-, F. 78°, Di-, flüssig, Tri-, F. 64° (A. **262**, 211). **Benzylschwefelsäure** $C_6H_5CH_2.OSO_3H$ entsteht neben Dibenzylformal $CH_2(OCH_2C_6H_5)_2$ aus Benzylalkohol und Methylensulfat $SO_4:CH_2$ (C. 1900 I, 101, 249). **Benzylnitrit** $C_6H_5CH_2ONO$, Kp.$_{35}$ 81°, aus Benzylalkohol und salpetriger Säure in wässriger Lösung (B. **34**, 755).

Carbonsäureester. **Benzylacetat** $C_6H_5CH_2.O.CO.CH_3$, Kp. 106° Eigenartig verläuft die Einwirkung von Natrium auf die Benzylester der Fettsäuren; es entstehen Benzylester höherer Phenylfettsäuren (S. 238): aus Benzylacetat Phenylpropionsäurebenzylester. **Dibenzyloxalat** $(C_6H_5.CH_2O.CO)_2$, F. 80°.

**Schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzylalkohols** entstehen auf ähnliche Weise wie die Schwefelverbindungen der Fettalkohole.

**Benzylsulfhydrat**, *Benzylmercaptan* $C_6H_5CH_2SH$, Kp. 194°, $D._{20}$ 1,058, lauchartig riechende Flüssigkeit (A. **140**, 86).

**Benzyldisulfid** $(C_6H_5CH_2)_2S_2$, F. 71° (B. **20**, 15), aus Benzylsulfhydrat schon durch Oxydation an der Luft (A. **136**, 86). **Benzylsulfid** $(C_6H_5CH_2)_2S$, F. 49°. Beim Erhitzen zerfallen diese Substanzen zunächs in Stilben $C_6H_5CH:CHC_6H_5$ und $H_2S$ bez. $S + H_2S$, welche Producte theilweise weiter mit einander reagiren unter Bildung von Toluol, Tetraphenylthiophen und Tetraphenylbutan. Aehnliche Zersetzungsproducte liefern auch Dibenzylsulfoxyd und Dibenzylsulfon (B. **36**, 534).

**Benzyldimethylsulfinjodid** $C_6H_5CH_2S(CH_3)_2J$, orangeroth (B. **7**, 1274).

**Benzylsulfoxyd** $(C_6H_5CH_2)_2SO$, F. 133°, aus Benzylsulfid durch Salpetersäure. **Benzylsulfon** $(C_6H_5CH_2)_2SO_2$, F. 150°, aus Benzylsulfoxyd mit $MnO_4K$ in Eisessig (B. **18**, 1284).

**Benzylsulfosäure** $C_6H_5CH_2SO_3H$, zerfliessliche Krystallmasse, isomer mit den Toluolsulfosäuren. Ihr Kaliumsalz wird durch Kochen von Kaliumsulfit mit Benzylchlorid erhalten. Chlorid, F. 92° (B. **18**, 1287). Nitro- und Amidobenzylsulfosäure s. C. 1900 II, 960.

**Benzylunterschweflige Säure** $C_6H_5CH_2SSO_3H$, F. 74° (B. **23**, R. 284).

## Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Phenylparaffinalkohole.

**Phenylnitroparaffine:** Durch Erhitzen der homologen Benzolkohlenwasserstoffe mit verdünnter Salpetersäure im Rohr treten Nitrogruppen meist nur in die Seitenkette unter Bildung von Phenylnitroparaffinen (Konowaloff B. **28**, 1850, R. 235; **29**, 2199; C. 1899 I, 1237). Aus Toluol entsteht auf diese Weise **Phenylnitromethan** $C_6H_5CH_2NO_2$, Oel, $Kp._{35}$ 142°. Letzteres ist auch aus Nitrobenzalphtalid sowie aus Benzylhalogeniden, am besten aus Benzyljodid (B. **29**, 700) mit Silbernitrit dargestellt worden. Am leichtesten gewinnt man es aus Phenylnitroacetonitril $C_6H_5CH(NO_2)CN$ (s. d.) durch Kochen mit Natronlauge; beim Erhitzen mit Natronlauge auf 160° wird jedoch das Phenylnitromethan weiter verändert, indem unter Abspaltung von Stickoxyden *Stilben* entsteht (B. **36**, 1194). Phenylnitromethan löst sich analog den Nitroparaffinen (s. Bd. I) in Natronlauge zu einem Natriumsalze auf, aus dem man durch Einleiten von $CO_2$ oder Einwirkung von Essigsäure das ölige Phenylnitromethan wiedergewinnen kann; fällt man die Na-salzlösung jedoch mit Mineralsäuren, so wird ein krystallinischer Körper, F. 84°, erhalten, der mit dem Phenylnitromethan isomer ist und sich von diesem durch seine Rothfärbung mit Eisenchlorid, sowie durch seine elektrische Leitfähigkeit unterscheidet. Er geht sowohl in Lösung als in freiem Zustande sehr bald in das ölige Isomere über. Seine Constitution entspricht jedenfalls der für die Natriumsalze der Nitroparaffine angenommenen Formel (s. Bd. I), aus denen die entsprechenden freien Verbindungen in der Fettreihe bisher noch nicht gewonnen werden konnten (Hantzsch und O. W. Schultze B. **29**, 2251):

$$C_6H_5CH_2.N\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O} \longrightarrow C_6H_5.CH:N\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow ONa} \dashrightarrow C_6H_5CH:N\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OH}$$

(Rückpfeil von rechts nach links über der Formelreihe)

Auch von kernhomologen und substituirten Phenylnitroparaffinen sind derartige labile und stabile Isomere erhalten worden (B. **29**, 2193, 2253, R. 40).

Durch Einwirkung von Säurechloriden auf die Natriumsalze der Phenylnitromethane entstehen infolge eines intramolekularen Oxydationsprocesses Acylderivate der Benzhydroxamsäure: aus Phenylnitromethannatrium und Acetylchlorid *Acetbenzhydroxamsäure* $C_6H_5C(OCOCH_3)NOH$ (C. **1900** I, 177). Ueber Ammoniumsalze der Phenylnitromethane s. C. **1900** I, **1092**.

**Phenylmethylnitromethan** $C_6H_5CH(CH_3)NO_2$, $Kp._{11}$ **115°**, entsteht aus Acetophenonmonoxim (S. 233) durch Oxydation mit Sulfomonopersäure; die entsprechende, sehr unbeständige Nitronsäure $C_6H_5C(CH_3):NOOH$ schmilzt gegen 45° (B. **36**, 706).

**Phenylparaffinamine, Benzylamine.** 1. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid entstehen *Mono-*, *Di-* und *Tribenzylamin* (B. **23**, 2971; C. 1901 II, 1155).

Auch die meisten anderen Bildungsweisen des Benzylamins sind Reactionen, die bereits bei den primären Alkylaminen abgehandelt wurden. *Benzylamin* wird erhalten 2. durch Reduction von Phenylnitromethan, Benzaldoxim und Benzylidenphenylhydrazon (B. **19**, 1928, 3232; **35**, 1513); 3. und 4. durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Ammoniumformiat oder Formamid (B. **19**, 2128; **20**, 104) neben Di- und Tribenzylamin; durch Reduction 5. von Benzonitril (B. **20**, 1709), 6. von Benzothiamid (B. **21**, 51) und 7. Benzamid (C. 1899 II, 623); durch Verseifen 8. von Benzylisocyanat $C_6H_5CH_2NCO$ (B. **5**, 692), und 9. von Benzylacetamid $C_6H_5CH_2NHCOCH_3$ (B. **12**, 1297): 10. durch Destillation von Phenylamidoessigsäure $C_6H_5CH(NH_2)CO_2H$ (B. **14**, 1969) und 11. aus Phenylessigsäureamid durch Brom und Alkalilauge.

**Benzylamin,** $C_6H_5CH_2NH_2$, Kp. 187°, ist eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die $CO_2$ aus der Luft anzieht, eine weit stärkere Base, als die mit ihm isomeren Toluidine.

Durch Sulfomonopersäure wird Benzylamin zu Benzaldoxim, Phenylnitromethan und Benzhydroxamsäure neben Benzaldehyd und Benzoësäure oxydirt (B. **34**, 2262).

**Dibenzylamin** $(C_6H_5CH_2)_2NH$, Kp. 300°, wird auch aus Benzalazin $C_6H_5CH:N.N:CHC_6H_5$ durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen; Nitrosodibenzylamin $(C_6H_5CH_2)_2NNO$, F. 61° (B. **34**, 557).

**Tribenzylamin** $(C_6H_5CH_2)_3N$, F. 91°.

**Homologe Benzylamine** sind isomer mit entsprechenden Alphylaminen (S. 80), sie werden meist durch Reduction von Nitrilen mit Alkohol und Natrium erhalten, einige durch Reduction von Oximen oder Nitroverbindungen oder nach anderen bei dem Benzylamin erwähnten Methoden.

| | | |
|---|---|---|
| **β-Phenylaethylamin** . . . | $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$ | Kp. 197° (B. **26**, 1904 |
| **α-Phenylaethylamin** . . . | $C_6H_5CH(NH_2)CH_3$ | » 187° (B. **27**, 2306. |
| **o-Tolubenzylamin** . . . . | $CH_3[2]C_6H_4[1]CH_2NH_2$ | » 205° (B. **23**, 102; **33**, 1013; C. 1899 I, 123. |
| **m-Xylylamin** . . . . . . | $CH_3[3]C_6H_4[1]CH_2NH_2$ | Kp. 201° (B. **23**, 3165. |
| [1'-**Amino**-1,4-**dimethylphen**] . | $CH_3[4]C_6H_4[1]CH_2NH_2$ | » 195° (B. **20**, 1710 |
| **γ-Phenyl-propylamin** . . . | $C_6H_5.CH_2.CH_2CH_2NH_2$ | » 221° (B. **27**, 2309 |
| **β-Phenyl-propylamin** . . . | $CH_3.CH(C_6H_5)CH_2NH_2$ | » 210° (B. **26**, 2875. |
| **α-Phenyl-propylamin** . . . | $CH_3.CH_2.CH(C_6H_5)NH_2$ | » 205°. |
| **β-Phenylisopropylamin** . . | $C_6H_5CH_2.CH(NH_2)CH_3$ | » 203° (B. **20**, 618 |
| [1'-**Amino**-1,2,4-**trimethylphen**] . | $(CH_3)_2[2,4]C_6H_3[1]CH_2NH_2$ | Kp. 218° (B. **21**, 3063. |

| | |
|---|---|
| **ω-Mesitylamin** . . . . . | $(CH_3)_2[3,5]C_6H_3[1]CH_2NH_2$ Kp. 221° (C. 1899 I, 1238). |
| **Cumylamin** . . . . . . | $(CH_3)_2CH[4]C_6H_4[1]CH_2NH_2$ Kp. 226° (B. **20**, 2414). |
| **Cumobenzylamin** . . . . | $(CH_3)_3[2,4,5]C_6H_2[1]CH_2NH_2$ F. 64° (B. **24**, 2409). |
| **Hemimellibenzylamin** . . | $(CH_3)_3[3,4,5]C_6H_2[1]CH_2NH_2$ F. 123° (B. **24**, 2411). |

α-Phenylaethylamin $C_6H_5CH(NH_2)CH_3$ entsteht auch aus Acetophenonoxim (S. 233) durch electrolytische Reduction (B. **35**, 1515); es enthält ein asymmetrisches C-Atom und ist mittelst des Bitartrats in eine optisch active linksdrehende Base übergeführt worden (B. **29**, 2313; C. 1899 II, 1123).

An die reinen Benzylamine schliessen sich Benzylalkyl- und Benzylalphylamine, sowie Benzylalkylammoniumverbindungen. Benzylalkylamine, wie **Benzylaethylamin** $C_6H_5.CH_2NHC_2H_5$, **Cumylaethylamin** $C_3H_7C_6H_4CH_2NH C_2H_5$, werden aus den entsprech. Benzylidenalkylaminen (S. 225) durch Reduction mit Na und Alkohol gewonnen (B. **35**, 410). **Dibenzylaethylendiamin** $(C_6H_5 CH_2NH)_2C_2H_4$, Kp. 175—182°, entsteht so aus Dibenzylidenaethylendiamin; es condensirt sich mit Aethylenbromid zu *Dibenzylpiperazin* (C. 1898 II, 743). **Phenpropylmethylamin** $C_6H_5CH_2CH_2CH_2NHCH_3$, $Kp._{18}$ 134°, wird aus Cinnamylidenmethylamin $C_6H_5CH:CH.CH:NC_2H_5$ mit Na und Alkohol erhalten (C. 1902 I, 662).

Das **Benzylphenylallylmethylammoniumjodid** $(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)(C_3H_5)(CH_3)NJ$ enthält ein *asymmetrisches* N-Atom und ist daher mittelst Camphersulfosäure in optisch active Componenten gespalten worden (B. **32**, 3561; C. 1901 II, 206); übrigens erhält man aus Benzylmethylanilin mit Jodallyl und aus Benzylallylanilin mit Jodmethyl nicht identische, sondern anscheinend isomere quaternäre Jodide (B. **35**, 883)

**Benzylanilin** $C_6H_5CH_2NHC_6H_5$, F. 32°, aus Anilin und Benzylchlorid (A. **188**, 225) oder aus Benzylidenanilin $C_6H_5CH{=}NC_6H_5$ mit Alkohol und Natrium (A. **241**, 330). Durch Erhitzen mit Schwefel auf 220° geht es in *Thiobenzanilid*, auf 250° in *Benzenylamidothiophenol* über (A. **259**, 300). Säurederivate des Benzylanilins s. B. **32**, 2672. **Dibenzylanilin** $(C_6H_5CH_2)_2NC_6H_5$, F. 67° (B. **20**, 1611).

**Benzyloxaethylamin** $C_6H_5CH_2NHCH_2CH_2OH$, Pikrat, F. 136°, entsteht durch Ringspaltung des Phenyloxazolins $C_6H_5.C\!\!\begin{array}{l}\diagup O-CH_2\\ \diagdown\!\!\!= N-CH_2\end{array}$ (s. d.) mit Natrium und Alkohol (B **29**, 2382).

Von den zahlreichen benzylirten Säureamiden und benzylirten stickstoffhaltigen Kohlensäurederivaten mögen die folgenden erwähnt werden:

**Benzylacetamid** $C_6H_5CH_2NHCOCH_3$, F. 60° (B. **19**, 1286); sein Nitrosoderivat $C_6H_5CH_2N(NO)COCH_3$ wird durch Alkohole unter Stickstoffentwicklung und Bildung von *Benzylalkylaethern* (S. 214) zersetzt; diese an die Diazokörper (S. 110) erinnernde Zersetzung zeigen auch andere nitrosirte Säureabkömmlinge des Benzylamins (B. **31**, 2640; **32**, 78).

**Dibenzylharnstoffchlorid** $(C_6H_5CH_2)_2NCOCl$, Oel (B. **25**, 1819). **Benzylurethan** $C_6H_5CH_2NHCO_2C_2H_5$, F. 44°. **Nitrosobenzylurethan** $C_6H_5CH_2N(NO)CO_2C_2H_5$ wird durch sehr conc. Kalilauge in

**Benzylkaliumdiazotat**, *Benzylazosaures Kalium* $C_6H_5CH_2N:NOK$ umgewandelt, ein weisses Krystallpulver, das schon beim Uebergiessen mit Wasser

gespalten wird in KOH und **Phenyldiazomethan** $C_6H_5CH<\begin{smallmatrix}N\\ \vdots\\ N\end{smallmatrix}$; letzteres bild ein rothbraunes Oel, wird durch Destillation in Stickstoff und **Stilben** $C_6H_5$ $CH:CHC_6H_5$, durch Erwärmen mit Wasser in $N_2$ und **Benzylalkohol**, mit Alkohol in $N_2$ und Benzylaether, mit Salzsäure in $N_2$ und **Benzylchlorid** zersetzt (B. **35**, 903; vgl. auch *Diazomethan* Bd. I).

**Benzylharnstoff** $C_6H_5CH_2NHCONH_2$ F. 147⁰. **Sym.** und **as-Dibenzylharnstoff**, F. 167⁰ und 124⁰ (B. **9**, 81). **Tri-** und **Tetrabenzylharnstoff**, F. 119⁰ und 85⁰ (B. **25**, 1826). **Benzylthioharnstoff**, F. 164⁰ (B. **24**, 2727; **25**, 817).

**Dibenzylguanidin** $(C_6H_5CH_2NH)_2C:NH$, F. 100⁰ (B. **5**, 695).

**Benzylisocyanat**, *Benzylcarbonimid* $C_6H_5CH_2N:CO$, durchdringend riechende Flüssigkeit. **Benzylcyanurat**, F. 157⁰ (B. **5**, 692). **Benzylsenföl** $C_6H_5$ $CH_2N:CS$, Kp. 243⁰, bildet den Hauptbestandtheil der aetherischen Oele verschiedener Kressenarten (B. **32**, 2336).

**Benzylhydrazine, Benzylazide: Benzylhydrazin** $C_6H_5CH_2NH.NH_2$, $Kp._{41}$ 103⁰, wird durch Zerlegung seiner Benzylidenverbindung $C_6H_5CH_2$ $NH.N:CHC_6H_5$ mit Säuren erhalten; letztere gewinnt man durch partielle Reduction des Benzalazins (S. 226) mit Na-amalgam und Alkohol. Mit salpetriger Säure gibt das Benzylhydrazin eine sehr beständige Nitroso-Verbindung $C_6H_5CH_2N(NO)NH_2$, F. 71⁰ (B. **33**, 2736).

**sym.-Dibenzylhydrazin** $C_6H_5CH_2NHNHCH_2C_6H_5$, F. 65⁰, entsteht durch energische Reduction des Benzalazins (s. o.) mit Na-amalgam und Alkohol, eine Reaction, die durch Oxydationsmittel z. Th. wieder rückläufig gemacht werden kann (B. **28**, 2345; J. pr. Ch. [2] **58**, 369).

**as-Dibenzylhydrazin** $(C_6H_5CH_2)_2N.NH_2$, F. 65⁰, entsteht aus Benzylchlorid mit Hydrazinhydrat, sowie aus Dibenzylnitrosamin (S. 216) durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure; durch Oxydation mit HgO liefert es ein Tetrazon, F. 97⁰, unter anderen Bedingungen scheint dabei unter Stickstoffentwickelung Dibenzyl $C_6H_5CH_2.CH_2C_6H_5$ zu entstehen (B. **33**, 2701; **34**, 552). — **as-Benzylphenylhydrazin** $C_6H_5CH_2N(C_6H_5)NH_2$, F. 26⁰, aus Phenylhydrazin und Benzylchlorid, eignet sich zur Abscheidung von Zuckern als Hydrazone (B. **32**, 3234).

**Benzylazid** $C_6H_5CH_2N<\begin{smallmatrix}N\\ \vdots\\ N\end{smallmatrix}$, $Kp._{11}$ 74⁰, aus Benzylnitrosohydrazin $C_6H_5$ $CH_2N<\begin{smallmatrix}NH_2\\ NO\end{smallmatrix}$ (s. o.) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie aus Benzyljodid mit Stickstoffsilber erhalten, ist ein sehr beständiger Aether der Stickstoffwasserstoffsäure; nur durch mässig conc. Schwefelsäure wird es zersetzt, indem es unter Stickstoffentwickelung 1. Benzaldehyd und $NH_3$, 2. Anilin und Formaldehyd, 3. Benzylamin und $N_2O$(?) und 4. Benzylalkohol (und $N_3H$) liefert (J. pr. Ch [2] **63**, 428; B. **35**, 3229).

**Benzylhydroxylamine:** *α*-**Benzylhydroxylamin**, $Kp._{50}$ 123⁰, erhält man am besten durch Spaltung von Benzylacetoxim $C_6H_5CH_2ON:C(CH_3)_2$ mit Salzsäure; in ähnlicher Weise wurden *α*, p-**Chlorbenzylhydroxylamin**, F. 3?⁰, $Kp._{17}$ 128⁰, und *α*, p-**Brombenzylhydroxylamin**, F. 37⁰, $Kp._{10}$ 133⁰, dargestellt. Das α-Benzylhydroxylamin zerfällt beim Erhitzen im Druckrohr z. Th. in $NH_3$, Wasser und *Benzaldoximbenzylaether* (S. 227), mit $SOCl_2$ gibt es Thionylbenzylhydroxylamin $C_6H_5CH_2ON:SO$, $Kp._{50}$ 154⁰, mit $COCl_2$ Dibenzyloxyharnstoff $(C_6H_5CH_2ONH)_2CO$, F. 88⁰, mit Formimidoaetherchlorhydrat: Dibenzylformhydroxamoxim $C_6H_5CH_2ONH.CH$

$NOCH_2C_6H_5$, F. 42° (B. **26**, 2155; **33**, 1975). Mit Benzylchlorid behandelt geht das α-Benzylhydroxylamin in **αβ-Dibenzylhydroxylamin** $C_6H_5CH_2O.NH$ $CH_2C_6H_5$, flüssig, und **Tribenzylhydroxylamin** $C_6H_5CH_2ON(CH_2C_6H_5)_2$, flüssig, über. Ersteres bildet durch Spaltung mit Salzsäure

**β-Benzylhydroxylamin** $C_6H_5CH_2.NHOH$, F. 57°, das mit Benzylchlorid **β-Dibenzylhydroxylamin** $(C_6H_5CH_2)_2NOH$, F. 123°, liefert (A. **275**, 133). Das β-Benzylhydroxylamin vereinigt sich mit Aldehyden zu N-Benzylaldoximen (S. 227); durch Oxydationsmittel wie Bromwasser oder Chromsäure wird β-Benzylhydroxylamin hauptsächlich zu Bis-Nitrosobenzyl $(C_6H_5CH_2NO)_2$ neben Benzaldoxim u. a. K. oxydirt. Das Bisnitrosobenzyl wird durch HCl in Benzalbenzoylhydrazin und die Spaltungsproducte desselben umgewandelt: $(C_6H_5CH_2NO)_2 \longrightarrow C_6H_5CH:N.NHCOC_6H_5 + H_2O$. Durch Luftsauerstoff wird das β-Benzylhydroxylamin hauptsächlich zu Benzaldoxim oxydirt (B. **33**, 3193; A. **323**, 265). Das β-Dibenzylhydroxylamin liefert bei der Oxydation N-Benzylbenzaldoxim (S. 227).

**Substituirte Benzylalkohole** sind aus substituirten Benzylchloriden durch Kochen mit Potaschelösung (B. **25**, 3290) oder mittelst der Essigester erhalten worden; manche, wie der m-Nitrobenzylalkohol, auch aus den entsprechenden Aldehyden mit alkoholischem Kali.

o-, m-, p-**Brombenzylalkohol**: F. 80°, flüssig, F. 72°.
o-, m-, p-**Brombenzylbromid**: » 30°, 41°, 61°.
o-, m-, p-**Nitrobenzylalkohol**: » 74°, 27°, 93°.
o-, m-, p-**Nitrobenzylchlorid**: » 47°, 46°, 71°.

o-Nitrobenzylalkohol entsteht auch aus o-Nitrotoluol durch electrolytische Oxydation (C. 1901 II, 1051). Er wird durch Zinkstaub und Salmiaklösung zu o-**Hydroxylaminobenzylalkohol** $HONH[2]C_6H_4CH_2OH$, F. 104°, reducirt, welcher durch Chromsäure zu **Azoxybenzylalkohol** $ON_2(C_6H_4CH_2OH)_2$, F. 123°, durch Sulfomonopersäure oder Eisenchlorid zu o-**Nitrosobenzylalkohol** $ON[2]C_6H_4CH_2OH$, F. 101°, oxydirt wird; der letztere geht beim Kochen mit Wasser unter $H_2O$-Verlust in *Anthranil* (S. 263) über (B. **36**, 836).

Durch Reduction der Nitrobenzylalkohole in saurer Lösung entstehen Amidobenzylalkohole:

p-**Amidobenzylalkohol**, F. 64° (A. **305**, 119), geht bei Behandeln mit Säuren in eine *Anhydro*form $\left(C_6H_4<{}^{CH_2}_{NH}\right)_x$ über, welche ebenso wie eine Reihe von Abkömmlingen auch direct durch Einwirkung von Formaldehyd auf die betreffenden Aniline bei Gegenwart von Säure erhalten wird (B. **31**, 2037; **33**, 250; **35**, 739; C. 1898 II, 159; Ch. Zt. **24**, 284).

p-**Amidobenzylanilin** $NH_2C_6H_4CH_2NHC_6H_5$, zähflüssiges Oel, aus Anhydroformaldehydanilin mit Anilin (S. 85), lagert sich leicht in Diamidodiphenylmethan um (B. **29**, R. 746; C. 1900 I, 1112). — p-**Nitrobenzylamin** s. B. **30**, 61.

o-**Amidobenzylalkohol** $NH_2[2]C_6H_4CH_2OH$, F. 82°, $Kp._{10}$ 160°, bildet sich aus o-Nitrobenzylalkohol (s. o.) oder aus Anthranil (S. 229, 230, 263) durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure (B. **25**, 2968; **27**, 3513).

Mit Nitrosobenzol vereinigt sich der o-Amidobenzylalkohol zu o-**Benzolazobenzylalkohol** $C_6H_5N:NC_6H_4CH_2OH$, F. 78°, der beim Erhitzen mit Schwefelsäure in *Phenylisindazol* (1, S. 220) übergeht (C. 1903 I, 1416). Mit $CS_2$ in alkoholischer Lösung gekocht, geht der o-Amidobenzylalkohol in *Thiocumazon* (2, S 220); bei Gegenwart von Alkali aber in *Thiocumothiazon* (3, S. 220) über (B. **27**, 1866, 2427). Zu ähnlichen Ringen führen die Harnstoffabkömmlinge des o-Amidobenzylalkohols (B. **27**, 2413).

**Heteroringbildungen von o-Amidobenzylalkoholabkömmlingen.** Wie die o-*Diamine* (S. 107), o-*Amidophenole* (S. 183) und o-*Amidophenole* (S. 188) zeigen sich viele Abkömmlinge des o-Amidobenzylalkohols insofern sie durch Reduction in o-Amidobenzylalkoholabkömmlinge übergehen, auch o-Nitrobenzylalkoholabkömmlinge zur Bildung von Heteroringen befähigt. Einige der Abkömmlinge dieser beiden Alkohole, aus denen Heteroringe gewonnen wurden, sind die folgenden:

**o-Nitrobenzylrhodanid** $NO_2C_6H_4CH_2S.CN$, F. 75° (B. **25**, 302...). reducirt: o-*Benzylen-ψ-thioharnstoff* (4); durch $SO_4H_2$ wird es in o-Nitrobenzylcarbaminthiolsäureester $NO_2C_6H_4CH_2SCONH_2$, F. 116°, umgewandelt, durch Verseifen mit Salzsäure **o-Nitrobenzylmercaptan** $NO_2[2]C_6H_4[1]CH_2SH$, F. 43°, liefert; bei der Reduction gehen beide Körper in *Benzisothiazol* (5) (B. **28**, 1027; **29**, 160).

**o-Amidobenzylchloridchlorhydrat** $HCl.NH_2C_6H_4CH_2Cl$ bildet sich bei der Einwirkung von conc. Salzsäure auf o-Amidobenzylalkohol. Dieses liefert mit Kalilauge: *Poly-o-benzylenimid* $(C_7H_7N)x$ (B. **19**, 1611; **28**, 918...), mit Essigsäureanhydrid: μ-*Methylphenpentoxazol* (6), mit Thiacetamid: μ-*Methylphenpenthiazol* (7) (B. **27**, 3515); mit Thioharnstoff: o-*Benzylen-ψ-thioharnstoff* (B. **28**, 1039):

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\N:NC_6H_5\end{cases}\xrightarrow{-H_2O}C_6H_4\begin{cases}CH\\\dot{N}\end{cases}\!\!>NC_6H_5\ (1)$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\NH_2\end{cases}\begin{cases}\xrightarrow{CS_2}C_6H_4\begin{cases}CH_2-O\\NH-\dot{C}S\end{cases}\ \text{Thiocumazon (2)}\\\xrightarrow{CS_2,KOH}C_6H_4\begin{cases}CH_2-S\\NH-\dot{C}S\end{cases}\ \text{Thiocumothiazon (3)}\end{cases}$$

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}CH_2SCN\\NO_2\end{cases}\xrightarrow{H}\\C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\NH_2HCl\end{cases}\xrightarrow{+\text{Thiocarbamid}}\end{matrix}\right\}C_6H_4\begin{cases}CH_2-S\\NH-\dot{C}:NH\end{cases}\text{od. }C_6H_4\begin{cases}CH_2-S\\H=\dot{C}-NH_2\end{cases}$$

o-Benzylen-ψ-thioharnstoff

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2SH\\NO_2\end{cases}\xrightarrow{2H}C_6H_4\begin{cases}CH\\\dot{N}\end{cases}\!\!>S\quad\text{Benzisothiazol (5)}$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\NH_2HCl\end{cases}\xrightarrow{(CH_3CO)_2O}C_6H_4\begin{cases}CH_2-O\\N=\dot{C}.CH_3\end{cases}\mu\text{-Methylphenpentoxazol (6)}$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\NH_2HCl\end{cases}\xrightarrow{+\text{Thiacetamid}}C_6H_4\begin{cases}CH_2-S\\N=\dot{C}.CH_3\end{cases}\mu\text{-Methylphenpenthiazol (7)}$$

Das Anhydrid einer **o-Benzylalkoholsulfosäure**, *Sulfobenzid* $C_6H_4\begin{cases}[1]SO_2\\[2]CH_2\end{cases}\!\!>O$, F. 113°, wird durch Reduction des stabilen o-Sulfobenzoesäurechlorides (S. 270) erhalten, ähnlich wie das Phtalid (s. d.) aus Phtalylchlorid, und entsteht auch durch Reduction des Einwirkungsproductes von $PCl_5$ auf o-Benzaldehydsulfosäure (S. 230) (B. **31**, 1666).

**o-Nitrobenzylamin** $NO_2.C_6H_4CH_2NH_2$ flüssig, entsteht aus o-Nitrobenzylphtalimid. **o-Nitrobenzylformamid** $NO_2C_6H_4CH_2NHCHO$, F. 89°, giebt reducirt *Dihydrochinazolin* (1) (B. **36**, 806).

**o-Nitrobenzylanilin** $NO_2C_6H_4CH_2NHC_6H_5$, F. 44° (B. **19**, 1607); durch Schwefelalkalien werden o- und p-Nitrobenzylaniline zu den entsprechenden Amidobenzylidenanilinen reducirt (C. 1899 I, 238). **o-Nitrobenzylphenylnitrosamin**

amin $NO_2C_6H_4CH_2N(NO)C_6H_5$, wird durch Zinn und Salzsäure in n-*Phenylindazol* (2) übergeführt (B. **27**, 2899).

o-**Amidobenzylamin**, o-*Benzylendiamin* $NH_2C_6H_4CH_2NH_2$, strahlig krystallinische Masse aus o-Nitrobenzylamin, liefert mit Aldehyden, wie Benzaldehyd: *Phenyltetrahydrochinazolin* (3), mit Phosgen: *Tetrahydroketochinazolin* (4), mit Schwefelkohlenstoff: *Tetrahydrothiochinazolin* (5) (B. **28**. R. 238). o-**Amidobenzylanilin** $NH_2C_6H_4CH_2NHC_6H_5$, F. 86°; liefert mit salpetriger Säure: β-*Phenphenyldihydrotriazin* (6) (B. **25**, 448). Homologe des o-Amidobenzylanilins s. C. **1900** I, 496.

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2-NHCHO\\NO_2\end{matrix}\right. \xrightarrow{H} C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2-NH\\N=\dot{C}H\end{matrix}\right.$$
Dihydrochinazolin (1)

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2N(NO)C_6H_5\\NO_2\end{matrix}\right. \xrightarrow[Salzs.]{Sn} C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\ \dot{N}\end{matrix}\right.\!\!>NC_6H_5$$
n-Phenylindazol (2)

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. \xrightarrow{C_6H_5CHO} C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2-NH\\NH-\dot{C}HC_6H_5\end{matrix}\right.$$
c-Phenyltetrahydrochinazolin (3)

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. \xrightarrow{COCl_2} C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2-NH\\NH-\dot{C}O\end{matrix}\right.$$
Tetrahydroketochinazolin (4)

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. \xrightarrow{CS_2} C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2-NH\\NH-\dot{C}S\end{matrix}\right.$$
Tetrahydrothiochinazolin (5)

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right. \xrightarrow{NOOH} C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2-NC_6H_5\\N=\dot{N}\end{matrix}\right.$$
β-Phenphenyldihydrotriazin (6).

## 2. Aromatische Monoaldehyde.

Den primären aromatischen einwerthigen Alkoholen entsprechen als erste Oxydationsproducte die aromatischen Monoaldehyde, die, soweit ihre Umsetzungen auf der Reactionsfähigkeit der Aldehydogruppe beruhen, sich sehr ähnlich wie die Fettaldehyde verhalten.

Bildungsweisen. 1. Oxydation der primären einwerthigen aromatischen Alkohole. 2. Durch Destillation der Calciumsalze der aromatischen Monocarbonsäuren mit ameisensaurem Kalk. 3. Aus den Aldehydchloriden, wie $C_6H_5CHCl_2$, mit Wasser namentlich bei Gegenwart von Natriumcarbonat, Kalk oder Bleioxyd, oder durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure. 4. Technisch, stellt man den Benzaldehyd durch Oxydation von Benzylchlorid mit Bleinitrat dar. 5. Die Kohlenwasserstoffe lassen sich mit Hilfe von Chromylchlorid $CrO_2Cl_2$ in Aldehyde umwandeln; es entstehen zunächst pulverige, braune, additionelle Verbindungen: $C_6H_5CH_3(CrO_2Cl_2)_2$, die sich beim Eintragen in Wasser unter Bildung von Aldehyd zersetzen (Etardsche Reaction; B. **17**, 1462; **21**, R. 714; **32**, 1050).

Oxydirt man Methylbenzole mit Chromsäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid bei 0°, so entstehen *Diacetate von Aldehydhydraten* z. B. $NO_2C_6H_4CH(OCOCH_3)_2$, $C_6H_4[CH(OCOCH_3)_2]_2$. Auch durch Braunstein und

Schwefelsäure werden Alkylbenzole in der Kälte zu arom. Aldehyden oxy (C. 1901 II, 70, 1154).

6. Aus den Phenylnitromethanen (S. 215) erhält man durch Reduct aus den β-Benzylhydroxylaminen (S. 219) durch Oxydation zunächst Oxime aromatischen Aldehyde, aus denen durch Hydrolyse die Aldehyde selber gewonnen werden (C. 1899 I, 1075).

7a. Synthetisch erhält man die Aldehyde aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäure bei Gegenwart von $Cu_2Cl_2$ und Aluminiumchlorid oder -bromid (B. **30**, 1622; C. 1901 I, 1226):

$$C_6H_6 + CO + HCl \xrightarrow[Cu_2Cl_2]{Al_2Cl_6} C_6H_5COH.$$

7b. Aehnlich entstehen Benzaldoxime, $C_6H_5CH:NOH$ aus Benzol, Knallquecksilber C:NOhg und krystallwasserhaltigem Aluminiumchlorid — wasserfreies $Al_2Cl_6$ bewirkt hauptsächlich Bildung von Nitrilen (B. **36**, 322).

8. Die synthetisch leicht darstellbare Benzoylameisensäure $C_6H_5.CO.CO_2H$ und ihre Homologen werden durch Erwärmen mit Anilin in Benzylidenanilin (S. 225) übergeführt, die sich leicht in die Aldehyde und Anilin zerlegen lassen (C. 1903 I, 832 u. a. O.).

Eigenschaften. Der Benzaldehyd und seine Homologen sind meist flüssige, aromatisch riechende Verbindungen, die ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung reduciren. 1. Sie oxydiren sich leicht zu Carbonsäuren. 2. Durch Alkalilaugen werden sie in die entsprechenden Alkohole und Carbonsäuren übergeführt (S. 212). Es scheint, dass diese Reaction nur den Aldehyden eigen ist, deren CHO-Gruppe unmittelbar mit dem Benzolkern verbunden ist. 3. Durch nascirenden Wasserstoff werden sie zu Alkoholen reducirt, wobei sie theils unter Vereinigung zweier Aldehydreste in die sog. *Hydrobenzoïne* (s. u.) übergehen. 4. Sie vereinigen sich mit sauren schwefligsauren Alkalien, bilden 5. mit Hydroxylamin: *Aldoxime*, die merkwürdige Isomerieverhältnisse zeigen; 6. mit Phenylhydrazin: *Phenylhydrazone*. 7. Durch Phosphorpentachlorid wird der Aldehydsauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt. 8. Chlor substituirt den Aldehydwasserstoff.

Sie polymerisiren sich nicht in der Weise wie die Anfangsglieder der Fettaldehyde.

Kernsynthesen. 1. Bei der Reduction der aromatischen Aldehyde, z. B. bei electrolytischer Reduction (B. **29**, R. 229), findet neben der Alkoholbildung ein der *Pinakon*bildung (Bd. I) ähnlicher Vorgang, die *Hydrobenzoïn*bildung statt:

$$2C_6H_5CHO + 2H = C_6H_5CH(OH)\text{—}CH(OH).C_6H_5 \text{ Hydrobenzoïn.}$$

2. Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten gegen alkoholische Cyankaliumlösung, durch welche *Benzoïnbildung* (s. d.) hervor-

gerufen wird unter Vereinigung zweier Aldehydmoleküle zu einem polymeren Körper:

$$2C_6H_5CHO = C_6H_5CH(OH).CO.C_6H_5 \text{ Benzoïn.}$$

Ueber die Condensationen von Benzylidenanilin und Benzaldehyd durch Cyankali s. B. **29**, 1729; **31**, 2699.

3. Die aromatischen Aldehyde vereinigen sich unter Austritt von Wasser mit den verschiedenartigsten Körpern: Aldehyden, Ketonen, Mono-, Dicarbonsäuren u. a. m.

Diese sog. *Condensationsreactionen* verlaufen ähnlich wie die *Aldol*condensation, nur findet meist eine Abspaltung von Wasser statt, wie bei dem Uebergang von Aldol in *Crotonaldehyd.* Als Condensationsmittel dienen HCl-Gas, Chlorzink, Schwefelsäure, Eisessig, Essigsäureanhydrid, verdünnte Natronlauge, Barytwasser, Kaliumacetatlösung, Cyankalium.

Benzaldehyd kann so ohne Schwierigkeit folgende Umwandlungen erleiden:

$C_6H_5CHO \xrightarrow{CH_3COOH} C_6H_5CH{=}CH.COOH$ Zimmtsäure

$C_6H_5CHO \xrightarrow{CH_3CHO} C_6H_5CH{=}CH.CHO$ Zimmtsäurealdehyd

$C_6H_5CHO \xrightarrow{CH_3COCH_3} C_6H_5CH{=}CH.CO.CH_3$ Benzalaceton

$C_6H_5CHO \xrightarrow{CH_2(COOH)_2} C_6H_5CH{=}C(COOH)_2$ Benzalmalonsäure

$C_6H_5CHO \xrightarrow{CH_3COCH_2CO_2C_2H_5} C_6H_5CH{=}C{<}^{CO_2C_2H_5}_{COCH_3}$ Benzalacetessigester.

Mit Ketonen, wie Diaethylketon, condensiren sich 2 Mol. Benzaldehyd zu *Pyronen*: $CO{<}^{CH(CH_3).CH(C_6H_5)}_{CH(CH_3).CH(C_6H_5)}{>}O$, während cyclische Ketone, welche die Gruppierung $-CH_2COCH_2-$ im Ring enthalten, meist *Dibenzal*verbindungen geben (vgl. B. **30**, 2261 u. a. O.). Mit Ammoniak und Anilin condensieren sich Benzaldehyd und Acetessigester zu *Pyridin*derivaten, während unter dem Einflusse aliphatischer Amine Benzylidendiacetessigester entsteht (B. **29**, R. 841).

Mit Anilinen und Phenolen condensiren sich die aromatischen Aldehyde zu Triphenylmethanderivaten.

Die Bedingungen, unter denen die Entstehung dieser Körper erfolgt, werden bei der späteren Beschreibung derselben besprochen.

**Benzaldehyd,** *Bittermandelöl, Benzoylwasserstoff* $C_6H_5CHO$, Kp. 179°, $D_{15}$ 1,050 ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die charakteristisch angenehm nach Bittermandelöl riecht, in dem er enthalten ist. Er löst sich in 30 Theilen Wasser und mischt sich mit Alkohol und Aether. Der Benzaldehyd findet sich in den bitteren Mandeln nicht in freiem Zustande, sondern er entsteht, wie Wöhler und Liebig 1831 bewiesen, aus dem in den bitteren Mandeln enthaltenen Glycosid: *Amygdalin* (s. d.), das leicht durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder in Berührung mit dem ebenfalls in den bitteren Mandeln enthaltenen ungeformten Ferment *Emulsin* in Benzaldehyd, Glucose und Blausäure zerlegt wird:

Amygdalin: $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_6H_5CHO + 2C_6H_{12}O_6 + CNH$.

Früher wurde der Benzaldehyd ausschliesslich aus Amygdalin bereitet, jetzt wird nur noch das officinelle Bittermandelölwasser, *aqua amygdalarum amararum*, in dem Blausäure der wirksame Bestandtheil ist, aus Amygdalin gewonnen. Schon bei den allgemeinen Bildungsweisen wurden Reactionen, bei denen Benzaldehyd auftritt, zusammengestellt: er entsteht 1. aus Benzylalkohol, 2. aus benzoësaurem und ameisensaurem Kalk, 3. aus Benzalchlorid, 4. aus Benzylchlorid, aus dem er durch Oxydation mit Bleinitrat, technisch bereitet wird, 5. aus Toluol und Chromoxychlorid $CrO_2Cl_2$, 6. aus Benzol und CO mit HCl, $Cu_2Cl_2$ und $Al_2Br_6$.

Auch bei Besprechungen der Umwandlungen der Aldehyde wurde der Benzaldehyd meist als Beispiel gewählt. Er geht schon an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in Benzoësäure über; wahrscheinlich bildet sich zunächst unter Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff: *Benzoylwasserstoffsuperoxyd* $C_6H_5CO_3H$, der mit überschüssigem Benzaldehyd Benzoësäure gibt. Aus einem Gemisch von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid entsteht daher an der Luft *Benzoylacetylsuperoxyd* (S. 245). Benzaldehyd liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam Benzylalkohol und Hydrobenzoïn, mit $PCl_5$: Benzalchlorid, zeigt Oxim- und Phenylhydrazonbildung u. s. w.

**Homologe Benzaldehyde.** o-, m-, p-**Toluylaldehyd** kochen bei 200°, 199° und 204°. Die o- und die m-Verbindung riechen wie Benzaldehyd, die p-Verbindung pfefferartig; Derivate s. B. **32**, 2282; **33**, 1073.

*α*-**Toluylaldehyd**, *Phenylacetaldehyd* $C_6H_5CH_2CHO$, Kp. 206°, isomer mit den drei Toluylaldehyden, entsteht aus phenylessigsaurem und ameisensaurem Kalk; aus Aethylbenzol mit Chromoxychlorid, *α*-Bromstyrol mit Wasser und aus Phenylmilchsäure oder Phenylglycidsäure mit verdünnter Schwefelsäure, aus Phenyl-*α*-chlormilchsäure $C_6H_5CHOH.CHCl.COOH$ mit Alkalien (B. **16**, 1286; A. **219**, 179) und aus Phenylglycerinsäure bez. deren β-Lacton $C_6H_5CH(O)CH(OH)CO$ durch Erhitzen für sich oder mit Wasser (C. **1900** I, 887). **Phenylpropylaldehyd**, *Hydrozimmtaldehyd* $C_6H_5CH_2CH_2CHO$, Kp.$_{13}$ 105° (B. **31**, 1992), wird am besten durch Reduction von Zimmtaldehydacetal gewonnen. 3,5-**Dimethylbenzaldehyd**, *Mesitylaldehyd* $(CH_3)_2C_6H_3CHO$. Kp. 221°, aus Mesitylenbromid (J. pr. Ch. [2] **58**, 359). 2,5-**Dimethylbenzaldehyd**, Kp.$_{10}$ 100°, wird aus p-Xylylglyoxylsäure nach Methode 8 (S. 222) erhalten, während aus p-Xylol, CO und HCl etc. nach Methode 7a (S. 222) unter Atomwanderung 2,4-Dimethylbenzaldehyd entsteht (C. **1903** I, 830).

**Cuminol**, p-*Isopropylbenzaldehyd* $(CH_3)_2CH[4]C_6H_4[1]CHO$, Kp. 235°, $D_{13}$ 0,973, findet sich zugleich mit Cymol (S. 53) im *Römischkümmelöl* von *Cuminum cyminum* und im Cicutaöl von *Cicuta virosa*, dem Wasserschierling (B. **26**, R. 684). Das Cuminol riecht nach

Kümmel. Es geht durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Cuminsäure, mit Chromsäure in Terephtalsäure über. Mit alkoholischem Kali entstehen *Cuminsäure* (s. d.) und *Cuminalkohol* (S. 213), bei der Destillation über Zinkstaub: *Cymol.*

## Abkömmlinge des Benzaldehydes.

**Halogenverbindungen,** Aether und Ester des Benzaldehyds Die dem Benzaldehyd entsprechenden Halogenverbindungen entstehen aus ihm durch Einwirkung von $PCl_5$ und $PBr_5$.

**Benzalchlorid,** *Benzylidenchlorid, Chlorobenzol, Bittermandelölchlorid* $C_6H_5CHCl_2$, Kp. 213⁰, $D_{16}$ 1,295⁰, entsteht auch aus kochendem Toluol mit Chlor, aus Toluol (A. **139**, 318; **146**, 322) und $PCl_5$ bei 170—200⁰ und aus Benzaldehyd mit $COCl_2$ (Z. f. Ch. [2] **7**, 79); bei Gegenwart von Chinolin vereinigt sich der Benzaldehyd mit $COCl_2$ zu $C_6H_5CHCl(OCOCl)$ und $(C_6H_5CHClO)_2CO$, F. 105⁰ (C. 1901 II, 69). Durch Erhitzen mit Wasser auf 140—160⁰, oder mit wasserfreier Oxalsäure bei 60—70⁰ geht das Benzalchlorid in Benzaldehyd über. **Benzalbromid,** $Kp._{20}$ 130—140⁰.

Acetale der aromatischen Aldehyde werden aus diesen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure oder mit Orthoameisensäureester (s. Bd. I) sowie aus den Aldehydchloriden mit Natriumalkoholaten erhalten (vgl. B. **31**, 1989): **Benzaldimethyl- und diaethylaether,** Kp. 208⁰ und 220⁰. Benzalverbindungen mehrwerthiger Alkohole s. C. 1899 I, 1210. **Benzaldiacetylester** $C_6H_5CH(OCOCH_3)_2$, F. 44⁰, Kp. 220⁰, aus Benzalchlorid mit Pb- oder Ag-Acetat (C. 1899 I, 1029). **Diphenylformalhyperoxyd** $C_6H_5CH(OH)O.OCH(OH)(CH)C_6H_5$, F. 61⁰, aus Benzaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd, dissociirt leicht in seine Componenten (A. **298**, 292).

**Geschwefelte Benzaldehydabkömmlinge** (vgl. Thioacetaldehyde Bd. I): **α- und β-Trithiobenzaldehyd,** F. 167⁰ und F. 225⁰ (B. **29**, 159). **Polymerer Thiobenzaldehyd,** F. 83⁰ (B. **24**, 1428). Sie liefern mit Kupferpulver erhitzt *Stilben* $C_6H_5CH{=}CH.C_6H_5$ (s. d.). Ueber Mercaptale und Sulfone aus Benzaldehyden wie $C_6H_5CH(SC_2H_5)_2$, $C_6H_5CH(SO_2C_2H_5)_2$ s. B. **35**, 2343.

**Benzaldehyd-Kaliumbisulfit,** *Oxybenzylsulfonsaures Kalium* $C_6H_5CH(OH)SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$ s. A. **85**, 186.

**Stickstoffhaltige Benzaldehydabkömmlinge: Phenyldinitromethan** $C_6H_5CH(NO_2)_2$, F. 79⁰, bildet sich bei der Einwirkung von $N_2O_4$ auf Acetylbenzoyloxim $C_6H_5C(NOH).COCH_3$; es bildet beim Erhitzen auf 130⁰ Benzaldehyd, bei der Reduktion mit Al-amalgam Benzylamin und $NH_3$ (J. pr. Ch. [2] **65**, 197; C. 1901 II, 1007).

In seinem Verhalten gegen Ammoniak steht Benzaldehyd dem Formaldehyd näher als dem Acetaldehyd, indem er damit in

**Hydrobenzamid,** *Tribenzaldiamin* $(C_6H_5CH)_3N_2$, F. 110⁰, übergeht, das sich beim Erhitzen in *Amarin* oder *Triphenyldihydroglyoxalin* (s. d.) umlagert. Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholisch-benzolische Lösung des Hydrobenzamids erhält man bei 180⁰ u. Z. schmelzende Krystalle des **salzsauren Benzylidenimids** $C_6H_5CH{:}NH\ HCl$, das durch Wasser sogleich in Benzaldehyd und Salmiak zerlegt wird; mit Alkohol gibt es Benzaldiaethylaether (s. o.) (B. **29**, 2144).

**Benzalaethylamin** $C_6H_5CH{:}N.C_2H_5$, Kp. 195⁰.

**Benzalanilin,** *Benzylidenanilin* $C_6H_5CH{:}NC_6H_5$, F. 45⁰, aus Benzaldehyd und Anilin unter Wasserabspaltung. Bei Gegenwart von conc. Salzsäure vereinigen sich arom. Aldehyde mit Anilinen zu Chlorhydraten der Aldehyd-

aniline, wie $C_6H_5CH(OH)NHC_6H_5.HCl$, die zuweilen, besonders bei d
Oxybenzaldehyden ziemlich beständige Verbindungen darstellen; die frei
Hydrate verlieren dagegen meist sehr leicht $H_2O$ und gehen in die Benzyliden-
verbindungen (Schiff'schen Basen) über (B. **35**, 984). Ueber Nitriren u.
Sulfiren der Benzylidenaniline s. C. 1903 I, 231. Mit Benzaldehyd in alk-
holischer Cyankalilösung gibt das Benzalanilin nicht Benzoïnreaction (S. 2
sondern es vollzieht sich unter Mitwirkung der Blausäure eine complicirte
Condensation (s. B. **31**, 2699). Ueber die Condensation von Benzalanilin u.
Malonsäureester, Acetessigester u. ä. K. vgl. B. **31**, 2596; **32**, 332, **36**, 9
Aus o-Phenylendiaminen und Benzaldehyd entstehen in erster Linie ebenfalls
Körper wie: **Benzyliden-o-phenylendiamin** $NH_2.C_6H_4.N:CHC_6H_5$, F. 61
und **Dibenzyliden-o-phenylendiamin** $C_6H_4[N:CHC_6H_5]_2$, die sich indessen se
leicht in die isomeren ringförmigen Imidazolderivate oder Aldehydine (vgl.
S. **106**) umlagern (B. **29**, 1497). Die amidirten Benzylidenaniline und Bisbenzy-
liden-p-phenylendiamine, wie $NH_2C_6H_4.CH:N.C_6H_4N:CHC_6H_4NH_2$, zeigen Farb-
stoffcharacter ähnlich wie die Amidoazokörper (S. 131); die *Azomethingruppe*
$_CH:N_$ ist also ebenso wie die Azogruppe $_N{=}N_$ ein Chromophor
(B. **31**, 2250).

**Benzylidenhydrazin,** *Benzalhydrazin* $C_6H_5CH:NNH_2$, F. 16°, Kp.$_{14}$ 14
wird aus Hydrazinhydrat mit Benzaldehyd und Baryumoxyd, sowie aus Benzal-
azin durch Kochen mit Hydrazinhydrat gewonnen. Es geht auf verschiedenen
Wegen leicht in Benzalazin über; mit Essigsäureanhydrid liefert es Benzal-
acetylhydrazin $C_6H_5CH:N.NHCOCH_3$, F. 134°, das auch aus Acetylhydrazin
und Benzaldehyd entsteht (B. **35**, 3234).

**Benzalazin** $C_6H_5CH:N.N:CHC_6H_5$, F. 93°, aus Benzaldehyd und Hydra-
zin, zerfällt beim Erhitzen in Stickstoff und *Stilben* $C_6H_5CH:CHC_6H_5$. Durch
Reduction mit Zinkstaub und Eisessig liefert es unter $NH_3$-Abspaltung: Dibenzyl-
amin (S. 216), durch Natriumamalgam wird es dagegen zunächst in Benzyl-
benzylidenhydrazin und weiterhin in sym. Dibenzylhydrazin (S. 218) übergeführt.
Mit Brom vereinigt es sich zu einem Tetrabromid, das sich leicht unter
N-Entwicklung zersetzt (vgl. J. pr. Ch. [2] **58**, 372).

**Benzalphenylhydrazon** $C_6H_5CH:NNHC_6H_5$, F. 152° (A. **190**. 13
wird durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in einen stereoisomeren
Körper vom F. 136° übergeführt; bei der Oxydation liefern die Benzalphenyl-
hydrazone theils *Dibenzaldiphenylhydrotetrazone* (S. 154), theils *Benzil*osazone,

theils *Dehydrobenzalphenylhydrazone* und *Tetraphenyltetrazoline* $\begin{matrix} C_6H_5C{=}N_NC_6H_5 \\ C_6H_5N_N{=}CC_6H_5 \end{matrix}$
(B. **34**, 523).

Zahlreiche Benzalverbindungen von Hydrazinabkömmlingen sind dar-
gestellt worden; sie dienen zur Characterisirung der letzteren.

**Benzaldoxime:** Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzalde-
hyd entsteht: **α-Benzaldoxim,** *Benzantialdoxim*, F. 35°, Kp.$_{14}$ 117°, das durch
Salzsäure, Schwefelsäure oder Brom unter Zwischenbildung unbeständiger Salze
(B. **27**, R. 599) in **β-Benzaldoxim,** *Isobenzaldoxim*, *Benzsynaldoxim*, F. 13
umgewandelt wird; versucht man die β-Verbindung unter vermindertem Druck
zu destillieren, so geht sie in die α-Verbindung über. Von jedem dieser beiden
Isomeren leiten sich je zwei structurisomere Reihen von Alkylaethern ab,
von denen die einen das Alkyl am Sauerstoff, die anderen am Stickstoff ge-
bunden enthalten, da die ersteren bei der Spaltung α-, die letzteren β-Alkyl-
hydroxylamine liefern.

Nach dem Vorgange von Hantzsch und Werner sieht man die Ur-
sache der Isomerie von α- und β-Benzaldoxim in der räumlichen Anordnung

der Hydroxylgruppe am Stickstoff. Man unterscheidet die beiden Oxime als Benzanti- und Benzsynaldoxim (B. **24**, 3481), wobei dem β-Benzaldoxim die Syn-Configuration zukommen würde, da es bei einer Reihe von Reactionen, z. B. Behandlung der Säureester mit Alkalien, leichter und glatter *Benzonitril* liefert als die α-Verbindung:

(α-) Benzantialdoxim $\begin{array}{c}C_6H_5CH\\ HO\ddot{N}\end{array}$ (β-) Benzsynaldoxim $\begin{array}{c}C_6H_5CH\\ \ddot{N}OH\end{array}$.

Den N- und O-Alkylaethern dieser Verbindungen entsprächen dann folgende Formeln:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Anti-alkyl-aether. | $C_6H_5—CH$ ‖ $CH_3O—N$ | → $C_6H_5CHO$ ← ; → $CH_3ONH_2$ ← | $C_6H_5—CH$ ‖ $N—OCH_3$ | Syn-alkyl-aether. |
| | $C_6H_5—CH$, $CH_3—N$ >O | → $C_6H_5CHO$ ← ; → $CH_3NH(OH)$ ← | $C_6H_5—CH$, $N—CH_3$ >O | |

Mit Phenylcyanat reagiren die Benzaldoxime unter Bildung isomerer Phenylurethanderivate $C_6H_5CH:NOCONHC_6H_5$. Auch die N-Alkylaether verbinden sich mit Phenylcyanat unter Bildung von Azoxazol- (Furo-ab′-diazol-) Derivaten (B. **27**, 1957):

$$\begin{array}{l}C_6H_5CH\\ C_7H_7\dot{N}\end{array}>O \xrightarrow{C_6H_5NCO} \begin{array}{l}C_6H_5CH.N(C_6H_5)\\ C_7H_7\dot{N}\text{———}O\end{array}>CO.$$

Benzaldoxim entsteht auch aus Benzylamin durch Oxydation mit Sulfomonopersäure und wird andrerseits durch dieses Reagens weiter oxydirt zu Phenylnitromethan (S. 215) und Benzhydroxamsäure (S. 256) (B. **34**, 2023, 2262).

**Antibenzaldoxim-O-methylaether**, Oel, Kp. 191°, aus α-Benzaldoxim mit Natriumalkoholat und Methyljodid, gibt mit Salzsäure Benzaldehyd und α-Methylhydroxylamin. N-**Methylaether**, F. 45 – 49°, sein Hydrobromid entsteht aus α-Benzaldoxim, Brommethyl und Methylalkohol im Rohr bei 85°; lagert sich beim Liegen in das Synderivat um (B. **29**, R. 866). **Synbenzaldoxim-N-methylaether**, F. 82°, entsteht neben dem isomeren o-Aether aus Synbenzaldoxim, Jodmethyl und Natriummethylat (B. **24**, 2812).

**Benzaldoxim-O-benzylaether** $C_6H_5CH:NOCH_2C_6H_5$ tritt ebenfalls in 2 Modificationen, einer flüssigen und einer festen, F. 31°, auf. p-**Chlorbenzaldoxim-p-chlorbenzylaether**, F. 114°, und p **Brombenzaldoxim-p-brombenzylaether**, F. 130°, s. B. **33**, 1975. Diese Substanzen sind nicht oder sehr schwer spaltbar in die Aldehyde und Hydroxylamine.

**Benzaldoxim-N-benzylaether** $C_6H_5\overline{CH.O.N}CH_2C_6H_5$, F. 82°, wird aus Isobenzaldoximnatrium mit Benzylchlorid, sowie aus β-Dibenzylhydroxylamin (S. 219) durch Oxydation erhalten. Kernsubstituirte Benzaldoxim-N-benzylaether werden durch Natriumaethylat in eigenthümlicher Weise umgelagert, entsprechend folgendem Schema (A. **298**, 187):

$$XC_6H_4\overline{CH.O.N}CH_2C_6H_5 \longrightarrow XC_6H_4CH_2\overline{N.O.CH}C_6H_5.$$

**N-Phenylbenzaldoxim** $C_6H_5CH<\begin{array}{l}O\\ \dot{N}C_6H_5\end{array}$, F. 109°, durch Vereinigung von Benzaldehyd und β-Phenylhydroxylamin (S. 71) (B. **27**, 1958; C. 1898 II, 80).

**Benzantialdoximacetat** $C_6H_5CHNO(OCCH_3)$, F. 15° (B. **27**, R. 599).

**Benzaldoxim O-essigsäure** $C_6H_5CHN(OCH_2COOH)$, F. 98°, **N-derivat** $C_6H_5CH<\begin{array}{l}NCH_2COOH\\ \dot{O}\end{array}$, F. 183° u. Z., werden aus Benzaldoximkalium mit

Chloressigsäure gewonnen; die O-Säure gibt bei der Spaltung Glycolsäure. N-Säure: Amidoxylessigsäure $(HO)NHCH_2COOH$ (B. **29**, R. 169).

Aehnliche Isomerieverhältnisse wie die Benzaldoxime zeigen viele stituirte Benzaldoxime Ketoxime, die Benzildioxime u. a. m.

**Benzalamidosulfosäure** $C_6H_5CH:NSO_3H$, aus Benzaldehyd und Am sulfonsäure (B. **25**, 472).

**Substituirte Benzaldehyde** verhalten sich gegen Oxydations- Condensationsmittel wie der Benzaldehyd selbst, besonders bemerkenswerth ist Bildung heterocyclischer Verbindungen aus o-Nitro- und aus o-Amidobenzald

Halogensubstituirte Benzaldehyde entstehen aus halogensu tuirten Benzalchloriden mit Oxalsäure oder Schwefelsäure (A. **272**, 148) aus kernhalogensubstituirten Zimmtsäuren durch Oxydation:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| o-Chlorbenzaldehyd | F. —4°, | Kp. 213°; | Oxim | F. 75°. |
| m-Chlorbenzaldehyd | » 17°, | » 213°; | » | » 70°. |
| p-Chlorbenzaldehyd | » 47°, | » 213°; | » | » 106°. |
| o-Brombenzaldehyd | » 21°, | o-Jodbenzaldehyd | | » 37°. |
| p-Brombenzaldehyd | » 57°, | p-Jodbenzaldehyd | | » 73°. |

Di- und Tetrachlorbenzaldehyde s. B. **29**, 875.

o-, m-, p-Jodosobenzaldehyd $C_6H_4(JO)(CHO)$ und o-, m-, p-Jodobenz aldehyd $C_6H_4(JO_2)(CHO)$ sind von den entsprechenden Jodidchloriden erhalten worden (B. **29**, R. 774).

Nitrosubstituirte Benzaldehyde $NO_2C_6H_4CHO$. Löst Benzaldehyd in Salpeter-Schwefelsäure, so entsteht hauptsächlich m-Nitrobenz aldehyd neben o-Nitrobenzaldehyd (B. **14**, 2803). o-Nitrobenzaldehyd durch Oxydation von o-Nitrobenzylalkohol (C. 1899 II, 950) oder von o-Ni zimmtsäure bez. deren Ester (B. **17**, 121) erhalten. p-Nitrobenzaldehyd bi sich bei der Oxydation von p-Nitrozimmtsäure (B. **14**, 2577), aus p-Nitrotol in Schwefelkohlenstoff mit $CrO_2Cl_2$ und Wasser (B. **19**, 1061), aus p-Ni benzylchlorid mit Wasser und Bleinitrat, aus p-Nitrobenzalchlorid mit Schwe säure; die Oxime von o- und p-Nitrobenzaldehyd werden aus o- und p-Ni toluol durch Einwirkung von Amylnitrit und Natriumaethylat gewonnen (C. 1 II, 371; 1900 I, 886, 1273). In Form ihrer Acetate $C_6H_4(NO_2)CH(O CH_3)_2$ entstehen und o- und p-Nitrobenzaldehyd durch Oxydation einer Lös von o- und p-Nitrotoluol in Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure mit Chromsä (A. **311**, 355).

| | F. | | F. | | F. |
|---|---|---|---|---|---|
| o-Nitrobenzaldehyd | 46°; | Oxim | 97° (α), 136° (β), | Hydrazon | 153°. |
| m-Nitrobenzaldehyd | 58°; | » | 117° (α), 118° (β), | » | 121°. |
| p-Nitrobenzaldehyd | 107°; | » | 129° (α), 174° (β), | » | 155°. |

Ueber das Verhalten der Nitrobenzaldehyde im Thierorganismus vgl. B. 2457. Durch Belichtung wird der o-Nitrobenzaldehyd in indifferenten Lösu mitteln glatt in o-*Nitrosobenzoësäure* (S. 261) umgelagert. Mit Aldehyd Aceton condensirt sich o-Nitrobenzaldehyd durch verdünnte Natronlauge o-*Nitrophenylmilchsäurealdehyd* und o-*Nitrophenylmilchsäuremethylketon*, die d Natronlauge in Indigo übergeführt werden:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CHO\\ [2]NO_2\end{cases}\begin{cases}\xrightarrow{CH_3CHO} C_6H_4\begin{cases}CH(OH).CH_2.CHO\\ NO_2\end{cases}\\ \xrightarrow{(CH_3)_2CO} C_6H_4\begin{cases}CH(OH).CH_2.CO.CH_3\\ NO_2\end{cases}\end{cases}\rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO\\ NH\end{cases}\!\!>C.C<\!\!\begin{cases}CO\\ NH\end{cases}C_6H_4$$

Indigo.

**5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd** $NO_2C_6H_3ClCHO$, F. 80°, Oxim, F. 14 letzteres geht beim Kochen mit Alkali glatt in Nitrosalicylsäure über (B. 1253). **3-Nitro-4-brombenzaldehyd** $NO_2C_6H_3BrCHO$, F. 103°; Oxim, F. 1 (B. **24**, 3775).

2,4-**Dinitrobenzaldehyd** $(NO_2)_2[2,4]C_6H_3CHO$, F. 72°, wird durch Oxydation von 2,4-Dinitrobenzylanilin oder dessen Sulfosäure $(NO_2)_2C_6H_4CH_2NH C_6H_4SO_3H$ mit Permanganat oder Chromsäure erhalten, indem die zunächst entstehenden Schiff'schen Basen $(NO_2)_2C_6H_3CH:NC_6H_5$ der Spaltung durch Säure unterliegen; es entsteht ferner durch Spaltung seines Dimethylamidoanils $(NO_2)_2C_6H_3CH:NC_6H_4N(CH_3)_2$, welches man durch Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf 2,4-Dinitrotoluol (S. 68) erhält. Aus 2,4,6-Trinitrotoluol erhält man auf letzterem Wege den 2,4,6-**Trinitrobenzaldehyd** $(NO_2)_3 [2,4,6]C_6H_2CHO$, F. 119°. Wie der o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitrosobenzoësäure, so werden der o,p-Dinitro- und der sym. Trinitrobenzaldehyd durch Belichtung leicht in p-Nitro-o-nitroso- und Dinitro-o-nitrosobenzoësäure umgelagert (B. **35**, 2704; **36**, 959; C. 1902 II, 741).

Hydroxylamino-, Nitroso-, Azoxy- und Azobenzaldehyde: Durch electrolytische Reduction in Schwefelsäure, sowie durch Reduction mit Zinkstaub erhält man aus m- und p-Nitrobenzaldehyd in erster Phase Aldehydophenylhydroxylamine $CHO.C_6H_4NHOH$, welche sich jedoch sogleich mit noch unverändertem Nitroaldehyd zu Aldehydophenylnitro-n-benzaldoximen $NO_2C_6H_4CH{<}\begin{smallmatrix}NC_6H_4CHO\\ \dot{O}\end{smallmatrix}$ verbinden. Auch der o-Nitrobenzaldehyd lässt sich zu dem sehr unbeständigen o-Hydroxylaminobenzaldehyd reduziren, der sich sehr leicht zu einem *inneren* n-*Aldoximaether* (?), dem Anthranil (S. 263) condensirt. Leichter lässt sich o-**Hydroxylaminobenzaldoxim** $HONH[2] C_6H_4CH:NOH$, F. 120°, das Reductionsproduct von o-Nitrobenzaldoxim, isoliren. Dieses Oxim entsteht auch aus Anthranil (s. o.) mit Hydroxylamin und wird durch Behandlung mit Säuren in Anthranil zurückverwandelt, durch Luftoxydation geht es in 2-**Azoxybenzaldehyd** $ON_2(C_6H_4[2]CHO)_2$, F. 211°, über (B. **36**, 3645). Durch weitere Reduction der m- und p-Nitrobenzaldoxim-n-aldehydophenylaether erhält man die entsprechenden Derivate der Azoxybenzaldoxime, welche durch Eisenchlorid gespalten werden in die **Azoxybenzaldehyde** $ON_2(C_6H_4CHO)_2$, m- F. 129°, p- F. 190°, und **Nitrosobenzaldehyde** $NO.C_6H_4.CHO$. p-Azoxybenzaldehyd erhält man auch in Form seiner Anilinverbindung $ON_2(C_6H_4CH:NC_6H_5)_2$ aus p-Nitrobenzylanilin $NO_2C_6H_4CH_2NHC_6H_5$ durch Einwirkung von Kalilauge (vgl. auch B. **36**, 3469). Der p-Nitrosobenzaldehyd verbindet sich mit Anilin zum Anil des p-**Benzolazobenzaldehyds** $C_6H_5N:NC_6H_4CHO$, F. 120°, dessen Acetal auch durch Reduction eines Gemisches von Nitrobenzol und p-Nitrobenzaldehydacetal neben dem Acetal des p-**Azobenzaldehyds** $CHO.C_6H_4N:NC_6H_4CHO$, F. 238°, entsteht (B. **35**, 2434; **36**, 793; C. 1902 II, 195, 700; 1903 I, 147, 286).

**Amidobenzaldehyde** $NH_2C_6H_4CHO$. Die o- und p-Verbindung wurden aus ihren Oximen, den Schwefelammonium-Reductionsproducten des o- und p-Nitrobenzaldoxims, mit Eisenchlorid erhalten (B. **15**, 2004; **16**, 1998). o-Amidobenzaldehyd entsteht auch durch Reduction von o-Nitrobenzaldehyd und von *Anthranil* (S. 263) mit Eisenvitriol und Ammoniak (B. **17**, 456), m-Amidobenzaldehyd durch Reduction von m-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Eisessig. Ein weiteres Verfahren zur Darstellung o- und p-amidirter Benzaldehyde besteht in der Einwirkung von Schwefelalkalien auf Nitrobenzylalkohole oder Abkömmlinge derselben; es findet dabei Reduction der Nitro- und Oxydation der Alkoholgruppe statt (C. 1900 I, 1084).

o-**Amidobenzaldehyd**, F. 39; Oxim, F. 135° (B. **35**, 1330; **36**, 803).
m-**Amidobenzaldehyd**, gelb, amorph; » » 88°.
p-**Amidobenzaldehyd**, F. 70°; » » 124° (vgl. J. pr. Ch. [2] **56**, 97).

Zur Darstellung von Abkömmlingen der an sich unbeständigen Amidobenzaldehyde eignen sich besonders deren **Acetylderivate**: o- F. 71°, m- F. 84°, p- F. 161° (C. 1903 I, 775, 921).

p-**Dimethyl-** und p-**Diaethylamidobenzaldehyd**, F. 73° und 81°, entstehen auch aus den Condensationsproducten von Chloral und Dialkylanilin, z. B. dem p-*Dimethylamidophenyl-trichloraethylalkohol* $(CH_3)_2NC_6H_4CH(OH)CCl_3$ mit alkoholischem Kali (B. **19**, 365). Der p-Dimethylamidobenzaldehyd condensirt sich mit Dimethylanilin zu *Hexamethylleukanilin* (s. Triphenylmethanfarbstoffe). Weitere Condensationsproducte des p-Dimethylamidobenzaldehyds s. B. **35**. 3[illegible].

Der o-Amidobenzaldehyd lässt sich in conc. Salzsäure leicht diazotiren; behandelt man das Diazoniumsalz mit Stickstoffnatrium, so entsteht o-**Azidobenzaldehyd** $\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}\!\!>N[2]C_6H_4CHO$, F. 37°. Dieser Körper entsteht auch durch eine eigenthümliche Umlagerung des beim Diazotiren von o-Amidobenzaldoxim sich bildenden o-**Diazobenzaldoximanhydrids**, *Indiazonoxims* $N{:}N[2]C_6H_4C{:}N{\cdot}O$, F. 160°, beim Erwärmen mit Wasser oder Behandeln mit kalter Lauge. Dieselben Reaktionen sind mit **Dimethyl-**, **Dichlor-** und **Dibrom-o-amidobenzaldehyd** durchgeführt worden. Der o-Azidobenzaldehyd verliert beim Erhitzen für sich oder mit Wasser Stickstoff und geht in *Anthranil* (vgl. S. 3[illegible]) über. Aehnlich verhält sich das o-**Azidobenzaldoxim** $N_3[2]C_6H_4CH{:}NOH$, F. 103°, welches beim Kochen mit Natronlauge n-*Oxyindazol* liefert (B. **35**. 1[illegible]).

$$C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{CH}\!\!>\!NOH \leftarrow C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N_3}{CH{:}NOH} \leftarrow C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N_3}{CHO} \rightarrow C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{CH}\!\!>\!O$$

n-Oxyindazol Anthranil

**Heteroringbildungen des o-Amidobenzaldehyds.** Mit Körpern, welche eine $CH_2_CO$-Gruppe enthalten, vereinigt sich der o-Amidobenzaldehyd besonders leicht bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge unter Wasserabspaltung und Bildung von Chinolinabkömmlingen. o-Amidobenzaldehyd gibt mit Acetaldehyd: *Chinolin*; mit Aceton: *Chinaldin*; mit Malonsäure: *β-Carbostyrilcarbonsäure* (B. **25**, 1752). Mit Harnstoff vereinigt sich o-Amidobenzaldehyd zu *Chinazolon* (B. **28**, 1037). Durch alkoholisches Ammoniak werden die Acidylamidobenzaldehyde in *Chinazoline* umgewandelt:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CHO\\ [2]NH_2\end{cases} \begin{array}{l} \xrightarrow{CH_3CHO} C_6H_4\begin{cases}CH{=}CH\\ N{-\!-}CH\end{cases} \quad \text{Chinolin}\\ \xrightarrow{(CH_3)_2CO} C_6H_4\begin{cases}CH{=}CH\\ N{=\!=}C_CH_3\end{cases} \quad \text{Chinaldin}\\ \xrightarrow{CH_2(CO_2H)_2} C_6H_4\begin{cases}CH{=}C_COOH\\ N{=\!=}C(OH)\end{cases} \quad \beta\text{-Carbostyrilcarbonsäure}\\ \xrightarrow{CO(NH_2)_2} C_6H_4\begin{cases}CH{=}N\\ NH_CO\end{cases} \quad \text{Chinazolon}\end{array}$$

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CHO\\ [2]NH.CO.CH_3\end{cases} \xrightarrow{NH_3} C_6H_4\begin{cases}CH{=}N\\ N{=\!=}C.CH_3\end{cases} \quad \begin{array}{l}\text{Phen-}\beta\text{-methylmetadiazin}\\ \alpha\text{-Methylchinazolin.}\end{array}$$

Ueber Condensation des o-Amidobenzaldehyds mittelst Chlorzink zu **Anhydro-o-amidobenzaldehyd** $(C_7H_6N)x$ s. B. **31**, 658.

**Benzaldehyd-m-sulfosäure** $SO_3H.C_6H_4CHO$, weisse zerfliessliche Krystalle (B. **24**, 791). **Benzaldehyd-o-sulfosäure** erhält man aus o-Chlorbenzaldehyd mit Natriumsulfit, sowie durch Oxydation von $o_2$-Stilbendisulfosäure. **Chlorid**, F. 114°, gibt mit $NH_3$ und darauffolgender Luftoxydation *Saccharin* (S. 270) (C. 1898 I, 540; 1901 I, 806).

## 8. Aromatische Monoketone.

Die Oxydationsproducte der secundären Phenylparaffinalkohole sind gemischte Ketone, in denen die CO-Gruppe mit einem aromatischen und einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest vereinigt ist. Ketone, in denen zwei Benzolreste durch die CO-Gruppe verbunden sind, wie im Benzophenon oder Diphenylketon, werden später im Anschluss an die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, wie Diphenylmethan, abgehandelt.

Bildungsweisen. Die gemischten aromatisch-aliphatischen Ketone entstehen meist nach denselben Reactionen, nach denen man die aliphatischen Ketone erhält (s. Bd. I): 1. Aus secundären Alkoholen, wie Phenylmethylcarbinol, durch Oxydation.

2. Aus Phenylacetylen mit Schwefelsäure: $C_6H_5C{\vdots}CH \rightarrow C_6H_5COCH_3$.

Kernsynthetisch: 3. Durch Destillation eines Gemenges der Calciumsalze einer aromatischen Monocarbonsäure und einer Fettsäure.

4. Aus Säurechloriden mit Zinkalkylen (A. **118**, 20).

5. Durch Einwirkung von Alkylmagnesiumjodiden auf aromatische Nitrile entstehen Additionsproducte, die bei Zersetzung mit Mineralsäuren aromatische Ketone ergeben (C. 1902 I, 299):

$$ArC{\equiv}N + AlkMgJ \rightarrow ArC{<}^{Alk}_{NMgJ} \rightarrow ArCOAlk.$$

6. Aus Benzolen durch Einwirkung von Fettsäurechloriden und Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid, wobei sich zunächst additionelle Verbindungen der letzteren mit den Säurechloriden z. B. $(Ar.COCl)_2Al_2Cl_6$ bilden, welche dann mit den Kohlenwasserstoffen reagiren (B. **33**, 815; C. 1900 II, 188; 1901 I, 1263).

7. Durch Spaltung von β-Ketoncarbonsäuren, z. B. Mono- und Dialkylbenzoylessigsäuren (B. **16**, 2131) mit alkoholischem Kali.

8. Schliesslich entstehen acidylirte Benzole durch intramoleculare Umlagerung beim Erhitzen der Alkylaether von Phenylolefinalkoholen, die man durch Destillation der Orthoaether des Acetophenons gewinnt; man kann also auf diese Weise aus dem Acetophenon die homologen Acidylbenzole aufbauen (B. **29**, 2931):

$$C_6H_5CO.CH_3 \rightarrow C_6H_5C(OCH_3)_2.CH_3 \rightarrow C_6H_5C(OCH_3){:}CH_2 \rightarrow C_6H_5CO.CH_2.CH_3.$$

Acetophenon und höhere Ketone finden sich in der Schwerbenzol-Fraktion des Steinkohlentheers (B. **36**, 754).

Eigenschaften und Verhalten. Die gemischten aromatisch-aliphatischen Ketone sind farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, die nicht unangenehm riechen. 1. Durch Reduction gehen sie in secundäre Alkohole über.

2. Durch Oxydation a) mit Chromsäuremischung geben die Ketone $C_6H_5COR$ durch Abspaltung des Alkyls: Benzoësäure, b) mit Kaliumpermanganat α-Ketoncarbonsäuren (B. **23**, R. 640; **24**, 3543; **26**, R. 191). 3. Durch Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium werden aus Phenylmethylketonen eigenthümlicher Weise Säuren und Säureamide gebildet:

$$C_6H_5COCH_3 \longrightarrow \begin{cases} \longrightarrow C_6H_5CH_2CO_2H \\ \longrightarrow C_6H_5CH_2CONH_2. \end{cases}$$

4. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen aus Acetylbenzolen Benzolsulfosäuren (B. **19**, 2623).

5. Diejenigen Ketone, bei denen die CO-Gruppe an dem Benzolkern steht, verbinden sich nicht mit Alkalibisulfiten. 6. Mit Hydroxylamin bilden die Phenylalkylketone, wie es scheint, im Gegensatz zum Benzaldehyd, nur ein Oxim (vgl. *Benzophenone*); 7. Mit Phenylhydrazin geben sie: Phenylhydrazone. 8. Mit Phosphorsäure und Arsensäure bilden besonders die Arylmethylketone krystallinische Verbindungen, von denen einige beim Erhitzen unter Abspaltung der Ketogruppe die Kohlenwasserstoffe regeneriren (B. **32**, 15..; **35**, 2313).

**Acetophenon**, *Phenylmethylketon*, *Acetylbenzol* $C_6H_5COCH_3$, F. 20°, Kp. 202°, krystallisirt in grossen Blättern und findet unter dem Namen *Hypnon* als Hypnoticum Verwendung. Es entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 1. aus Phenylmethylcarbinol, 2. aus Phenylacetylen, 3. aus benzoësaurem und essigsaurem Calcium, 4. aus Benzoylchlorid und Zinkmethyl, 5. aus Benzol, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid, 6. aus Benzoylacetessigester $C_6H_5CO.CH(COCH_3).COOC_2H_5$ und Benzoylessigester. Die Reactionen 3. und 5. dienen als Darstellungsmethoden.

Acetophenon wird leicht zu Phenylmethylcarbinol reducirt und mit Chromsäure zu Benzoësäure, mit Kaliumpermanganat zu Phenylglyoxylsäure oxydirt.

Acetophenon ist wie das Aceton in zahlreiche kernsynthetische Reactionen eingeführt worden, von denen hier einige der einfachsten zu erwähnen sind. Es lässt sich zu *Dypnon* $C_6H_5COCH{:}C(CH_3)C_6H_5$ (C. **1903** I, 521) und zu [1,3,5]-*Triphenylbenzol* condensiren (vgl. C. **1900** II, 255), zwei Körper, die zu Acetophenon in demselben Verhältnis stehen, wie Mesityloxyd und Mesitylen zu Aceton. Ebenso vermag sich Acetophenon mit Benzaldehyd in verschiedenen Verhältnissen zu condensiren unter Bildung von Benzalacetophenon, Benzaldiacetophenon und Dibenzaltriacetophenon (B. **29**, 1488). Mit Formaldehyd bei Gegenwart von Salmiak condensirt sich das Acetophenon zu Mono- und Dimethylolacetophenon $C_6H_5COCH_2CH_2OH$ und $C_6H_5COCH(CH_2OH)_2$ bez. einer molecularen Verbindung beider Körper; das Monomethylolacetophenon liefert beim Kochen mit Wasser Phenylvinylketon $C_6H_5CO.CH{:}CH_2$, ein scharf riechendes, leicht polymerisirbares Oel (B. **36**, 1357).

Mit Blausäure vereinigt sich Acetophenon zu dem Nitril der α-Phenylmilchsäure. Chlor substituirt bei höherer Temperatur die Methylgruppe, $PCl_5$ den Ketosauerstoff unter Bildung von **Acetophenonchlorid** (A. **217**, 105). Mit Amylnitrit und Natriumaethylat gibt Acetophenon das *Isonitrosoacetophenon*, das bei dem *Phenylglyoxal* abgehandelt wird.

Orthoaether des Acetophenons wie **Acetophenonorthoaethylaether** $C_6H_5C(OC_2H_5)_2CH_3$, Kp.$_{17}$ 107°, werden aus Acetophenon und Orthoameisenaethern gewonnen (B. **29**, 2932) Sie liefern beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck oder besser durch Einwirkung von Säurechloriden und Pyridin (B. **31**, 1019) unter Alkoholabspaltung Alkylaether von Phenylolefinalkoholen. Mit Anilinen geben sie Anile wie: **Acetophenonanil** $C_6H_5C$

$C_6H_5)CH_3$, F. 41⁰, Kp. 310⁰. **Acetophenonaethylmercaptol** $C_6H_5C(SC_2H_5)_2CH_3$ wird durch Permanganat in der Kälte zu dem Disulfon $C_6H_5C(SO_2C_2H_5)_2CH_3$, F. 120⁰, oxydirt (B. **35**, 2343).

**Acetophenonoxim** $C_6H_5C:(N.OH)CH_3$, F. 59⁰, ist nur in einer Modification bekannt (B. **24**, 3482). Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure oder Salzsäure in Eisessiglösung erfährt es, wie Beckmann entdeckte, eine merkwürdige intramoleculare Atomverschiebung (Beckmann'sche Umlagerung, B. **20**, 2580; **28**, 2746), indem es in Acetanilid $C_6H_5$ $NHCOCH_3$ (S. 89) übergeht. Diese Reaction zeigen auch andere Ketoxime: sie wurde zur Bestimmung der Lage der doppelten Bindung in höheren Olefinmonocarbonsäuren (s. Bd. I) und zur Spaltung von Ringketonen verwendet.

**Acetophenonphenylhydrazon**, F. 105⁰.

**Homologe des Acetophenons.** Die zahlreichen Homologen des Acetophenons kann man in zwei Gruppen eintheilen: A. Ketone, deren CO Gruppe am Benzolring steht: acidylirte Benzole. B. Ketone, deren CO Gruppe nicht unmittelbar am Benzolring steht: phenylirte Fettketone.

A. **Acidylirte Benzole** sind besonders nach den allgemeinen Bildungsweisen 3., 5., 6., 7. und 8. (S. 231) dargestellt worden.

Benzoylirte Paraffine:

**Propiophenon**, *Propionylbenzol*, Kp. 210⁰; Oxim, F. 53⁰, $Kp._{38}$ 165⁰ (B. **26**, 1427; **35**, 1073).

| | | |
|---|---|---|
| **Butyrophenon**, *Benzoylpropan* . . . . . | Kp. | 222⁰. |
| **Butylphenylketon**, *Benzoylbutan* . . . . | » | 237⁰. |
| **Isobutylphenylketon** . . . . . . . . . | » | 230⁰. |
| **Tert. Butylphenylketon**, *Trimethylacetophenon* | » | 220⁰ (A. **310**, 318). |
| **Isoamylphenylketon** . . . . . . . . | » | 240⁰. |
| **Diaethylacetophenon** $C_6H_5COCH(C_2H_5)_2$ . | » | 230⁰. |
| **Hexylphenylketon** . . . . . . F. 17⁰ | $Kp._{15}$ | 155⁰ |

**Laurobenzol** $C_6H_5CO.C_{11}H_{23}$, F. 47⁰ (B. **28**, R. 648).
**Palmitylbenzol** $C_6H_5CO.C_{15}H_{31}$, F. 59⁰, $Kp._{15}$ 251⁰.

**Benzoyltrimethylen** $C_6H_5CO.CH<\begin{smallmatrix}CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix}$, Kp. 239⁰, aus 1,1-Benzoyltrimethylencarbonsäure beim Erhitzen auf 200⁰. Oxim, F. 88⁰.

**Benzoyltetramethylen** $C_6H_5COCH<\begin{smallmatrix}CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix}>CH_2$, Kp. 258⁰ (B. **25**, R. 372), aus Tetramethylencarbonsäurechlorid (S. 10).

Kernacidylirte Alkylbenzole, homobenzoylirte Paraffine:

| | | | |
|---|---|---|---|
| **p-Acetyltoluol** $CH_3CO[4].C_6H_4[1].CH_3$ | | Kp. | 224⁰. |
| **1-Acetyl-3,4-(o-)xylol** . . . . . . . | | » | 246⁰. |
| **1-Acetyl-2,4-(m-)xylol** . . . . . . . | | » | 247⁰. |
| **Acetyl-p-xylol** . . . . . . . | | » | 224⁰. |
| **Acetyl-mesitylen** . . . . . . . | | » | 235⁰ (B. **24**, 3542). |
| **1-Acetyl-2,4,5,6-durol** . | F. 73⁰ | » | 260⁰ (B. **29**, 847). |

Das p-Acetyltoluol entsteht auch aus Cymol mit conc. Salpetersäure (S. 25), Acetyl-3,4-(o-)xylol aus Campher mit conc. Schwefelsäure (B. **26**, R. 415).

B. **Phenylirte Fettketone** wurden nach Methode 3., 4., 5. und 7. (S. 231) bereitet:

**Phenylaceton**, *Benzylmethylketon* $C_6H_5CH_2CO.CH_3$, F. 27⁰, Kp. 215⁰ (A. **2**, 285; **324**, 14).

**Benzylaethylketon** $C_6H_5CH_2.CO.CH_2CH_3$ . . . Kp. 226⁰.
**Benzylaceton** $C_6H_5CH_2.CH_2CO.CH_3$ (B. **14**, 889) . » 235⁰.

**Benzylpropylketon** $C_6H_5CH_2COCH_2CH_2CH_3$ Kp. 240⁰, aus Benzylcyanid mit Propylmagnesiumjodid etc. (C. 1902 I, 299).

**Benzylmethylaethylketon** $C_6H_5CH_2CH_2COCH_2CH_3$, Kp. 251⁰, aus α-Benzylidenmethylaethylketon durch Reduction oder durch Destillation von hydrozimmtsaurem und propionsaurem Kalk (B. **35**, 971).

**Substituirte Acetophenone:** Halogensubstituirte Acetophenone. Die in der Methylgruppe halogensubstituirten Acetophenone werden im Anschluss an die entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindungen abgehandelt: *Benzoylcarbinol* (s. d.), *Phenylglyoxal* (s. d.) und *Phenylglyoxylsäure* (s. d.). p-Halogenacetophenone, wie $Cl.C_6H_4.COCH_3$, werden aus Halogenbenzolen und Acetylchlorid mit Aluminiumchlorid erhalten (B. **18**, R. **502**; **24**, 997, 37...; C. 1899 I, 526):

**p-Chloracetophenon**, *Acetyl*-p-*chlorbenzol*, F. 20⁰. Kp. 230⁰.
**p-Bromacetophenon**, *Acetyl*-p-*brombenzol*, » 51⁰.
**p-Jodacetophenon**, *Acetyl*-p-*jodbenzol* . . » 83⁰.

Nitrosubstituirte Acetophenone. Löst man Acetophenon in conc. Salpetersäure, so entsteht in der Kälte vorwiegend m-Nitroacetophenon, bei 30—40⁰ mehr o-Nitroacetophenon (B. **18**, 2238). Die drei isomeren Nitroacetophenone $NO_2.C_6H_4.CO.CH_3$ oder Acetylnitrobenzole erhält man aus den drei *Nitrobenzoylacetessigestern* (s. d.) (A. **221**, 323). Das p-Nitroacetophenon bildet sich auch aus p-*Nitrophenylpropiolsäure* (s. d.) durch conc. Schwefelsäure, indem das zunächst entstehende *Nitrophenylacetylen* Wasser anlagert (A. **212**, 160) (s. Bildungsweise 2, S. 231).

**o-Nitroacetophenon**, $Kp._{16}$ 159⁰, Oxim F. 115⁰ (C. 1902 I, 472).
**m-Nitroacetophenon**, F. 81⁰, » » 131⁰ (B. **37**, 3542).
**p-Nitroacetophenon**, » 80⁰.

o-Nitroacetophenonoxim entsteht auch aus o-Nitroaethylbenzol $NO_2C_6H_4CH_2CH_3$ mit Amilnitrit und Natriumaethylat (vgl. Nitrobenzaldoxime S. 2..) und C. 1900 II, 458).

**m-Dinitroacetophenon**, F. 83⁰, wird aus Dinitrobenzoylacetessigester mit Schwefelsäure bereitet (J. pr. Ch. [2] **65**, 290).

o-Nitroacetophenon wird durch gelinde Reduction mit Zinkstaub und Salmiak oder Zinn und Essigsäure in o-**Hydroxylaminoacetophenonanhydrid** oder c-**Methylanthranil** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3)\\N\end{matrix}\right\rangle O$, $Kp._{10}$ 111⁰, ein farbloses, mit $H_2O$-Dämpfen leicht flüchtiges Oel, übergeführt, welches als Analogen des Anthranils (S. 263) anzusehen ist; es bildet wie dieses mit Sublimat eine Doppelverbindung, durch weitere Reduction geht es in Amidoacetophenon über; durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck wird es in *Indoxyl* umgelagert bez. in *Indigo* verwandelt (s. Indigosynthesen u. B. **36**, 1611).

m-Hydroxylamino-, Azoxy- und Azo-acetophenon s. B. **36**, 1618; C. 1903 II, 112.

Amidosubstituirte Acetophenone. o-, m- und p-Amidoacetophenon $NH_2C_6H_4COCH_3$ entstehen durch Reduction der Nitroacetophenone (A. **221**, 326). Das o-Amidoacetophenon wurde auch aus o-*Amidophenylpropiolsäure* (s. d.) durch Kochen mit Wasser (B. **15**, 2153) und aus o-*Amidophenylacetylen* mit conc. Schwefelsäure (B. **17**, 964), ferner in geringer Menge neben p-Amidoacetophenon beim Kochen von Anilin mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink erhalten (B. **18**, 2688):

**o-Amidoacetophenon,** Kp.$_{17}$ 135°, süsslich riechendes Oel (B. **32**, 3232).
**m-Amidoacetophenon,** F. 99° (B. **34**, 3522).
**p-Amidoacetophenon,** » 106°, Oxim, F. 147° (B. **20**, 512).

Eine wässerige Lösung von o-Amidoacetophenonchlorhydrat färbt einen Fichtenspan intensiv orangeroth.

o-, m-, p-Acetylamidoacetophenon $CH_3CONHC_6H_4COCH_3$ F. 77°, 129°, 167°; p.Acetylamidoacetophenon entsteht auch aus Diacetanilid durch Umlagerung beim Erhitzen mit Salzsäure oder Chlorzink (C. **1903** I, 832).

Heteroringbildungen aromatischer o-Amidoketone. 1. Erwärmt man o-Amidoacetophenon mit Aceton und Natronlauge, so entsteht *Dimethylchinolin* (B. **19**, 1037). 2. o-Acetylamidoacetophenon wird durch Natronlauge zu *a-Methyl-γ-oxy-* und *a-Oxy-γ-methylchinolin* kondensirt (B. **32**, 3228). Aus 3. Phenylaceton (S. 234) und 4. Benzylaceton werden beim Nitriren ölige Nitroverbindungen erhalten, die bei der Reduction in *β-Methyldihydroketol* und in *Tetrahydrochinaldin* (B. **14**, 889) übergehen, indem die zunächst entstandenen o-Amidoverbindungen (vielleicht die o-Amidoalkohole) intramolekulare Anhydridbildung erleiden:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COCH_3\\ [2]NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}O.CH_3\end{matrix} \xrightarrow{NaOH} C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\ N=\!=\!=\dot{C}.CH_3\end{matrix}\right. \quad \text{Dimethylchinolin}$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(OH){:}CH\\ N=\!=\!=\dot{C}CH_3\end{matrix}\right. \longleftarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COCH_3\\ [2]NHCOCH_3\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3){:}CH\\ N=\!=\!=\dot{C}(OH)\end{matrix}\right.$$

$$C_6H_5CH_2COCH_3 \rightarrow \left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2COCH_3\\ [2]NH_2\end{matrix}\right.\right) \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2-CHCH_3\\ NH\diagup\end{matrix}\right. \quad \text{Dihydro-}\beta\text{-methylindol}$$

$$C_6H_5CH_2CH_2COCH_3 \rightarrow \left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2CH_2COCH_3\\ [2]NH_2\end{matrix}\right.\right) \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ NH-\dot{C}HCH_3\end{matrix}\right. \quad \text{Tetrahydrochinaldin}$$

## 4. Aromatische Monocarbonsäuren.

Ersetzt man den Wasserstoff im Benzol und seinen Homologen durch die Carboxylgruppe, so erhält man die aromatischen Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppe entweder bei den Benzolcarbonsäuren, unmittelbar mit dem Benzolring verbunden ist oder Wasserstoff in einer Alkylseitenkette vertritt:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5CO_2H$ | $C_6H_4(CO_2H)_2$ | $C_6H_3(CO_2H)_3$ | .... | $C_6(CO_2H)_6$ |
| Benzoësäure | Phtalsäuren | Benzoltricarbonsäuren | | Mellithsäure |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CH_3C_6H_4CO_2H$ | $(CH_3)_2C_6H_3CO_2H$ | $C_6H_5CH_2CO_2H$ | $C_6H_5CH_2CH_2CO_2H$ |
| Toluylsäuren | Xylylsäuren | Phenylessigsäure | Hydrozimmtsäure |
| | | α-Toluylsäure | β-Phenylpropionsre. |

Im Anschluss an die einwerthigen aromatischen Alkohole sind zunächst nur die Monocarbonsäuren abzuhandeln.

Allgemeine Bildungsweisen. 1. Während man die aliphatischen Monocarbonsäuren oder Paraffinmonocarbonsäuren

nicht durch Oxydation der Paraffine darstellen kann, erhält man leicht aromatische Carbonsäuren aus den homologen Benzolkohlenwasserstoffen durch Oxydation der Seitenketten zu Carboxylgruppen. Die Bedeutung dieser Reaction für die Ermittelung der Constitution der Alkylbenzole wurde schon S. 42 erörtert. Die geeignetsten Oxydationsmittel sind Chromsäure, verdünnte Salpetersäure, Permanganate und Ferridcyankalium.

a) Oxydation mit Chromsäure. Von aromatischen Verbindungen mit zwei kohlenstoffhaltigen Seitenketten werden durch Chromsäure nur die Para- und Metaisomeren, erstere leichter als die letzteren, zu Carbonsäuren oxydirt, während die Orthoderivate nicht angegriffen oder völlig verbrannt werden (S. 33). Bei substituirten Alkylbenzolen wird die Oxydation einer Alkylgruppe mit Chromsäure durch eine in o-Stellung zu der Alkylgruppe stehende negative Gruppe verhindert (B. 15, 1021). Man führt die Oxydationen entweder mit freier Chromsäure in Eisessig aus, oder mit einem Gemisch von Kaliumdichromat (3 Th.) und Schwefelsäure (3 Th.), die bis 2—3 Volum Wasser verdünnt ist.

b) Oxydation mit Salpetersäure. Um die nitrirende Wirkung der Salpetersäure möglichst zu vermeiden, verdünnt man sie mit 3 Theilen Wasser und kocht damit den zu oxydirenden Kohlenwasserstoff; es entstehen dann nach Konowaloff (S. 215) zunächst Phenylnitroparaffine, die weiter zu den Carbonsäuren oxydirt werden. Zur Beseitigung der stets nebenbei gebildeten Nitrosäuren behandelt man die rohen Carbonsäuren mit Zinn und conc. Salzsäure, wodurch die Nitrosäuren in Amidosäuren verwandelt werden, die sich in Salzsäure lösen.

Bei Kohlenwasserstoffen mit verschiedenen Alkylseitenketten oxydiren Chromsäure und Salpetersäure gewöhnlich zunächst das höhere Radical, auch erhält man unter Umständen Ketone als Zwischenproduct (vgl. Cymol S. 55).

c) Die Oxydation mit Kalium- oder Calciumpermanganat (B. [illegible] 1797) findet zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, wobei auch die Orthodiderivate der Oxydation unterliegen, ohne dass eine völlige Zerstörung des Benzolkernes stattfindet.

d) Durch Ferridcyankalium wird Methyl zu Carboxyl oxydirt, wenn eine Nitrogruppe sich zur Methylgruppe in Orthostellung befindet, nicht aber wenn sie in Metastellung steht (B. 22, R. 501).

2. Durch Oxydation der entsprechenden primären aromatischen Alkohole und Aldehyde.

3. Aus ungesättigten Monocarbonsäuren durch Addition von Wasserstoff. Aus Zimmtsäure entsteht Hydrozimmtsäure.

4. Aus phenylirten Oxyfettsäuren und halogensubstituirten aromatischen Säuren und Ketoncarbonsäuren durch Reduction.

1. $C_6H_5.CH_3 \xrightarrow{3O} C_6H_5COOH$

2. $C_6H_5.CH_2OH \rightarrow C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5COOH$

3. $C_6H_5.CH{=}CH.COOH \xrightarrow{2H} C_6H_5CH_2.CH_2.COOH$

4. $C_6H_5.CH(OH).COOH \xrightarrow{2HJ} C_6H_5CH_2.COOH$

$C_6H_5.CO.CO_2H \xrightarrow{4HJ} C_6H_5CH_2.COOH$

$C_6H_5.CHCl.COOH \xrightarrow{4H} C_6H_5CH_2COOH$

Kernsynthetische Reactionen. 5. Einwirkung von $CO_2$ auf Arylmagnesiumhaloïde, (S. 157) aus Phenylmagnesiumjodid entsteht Benzoësäure, aus Benzylmagnesiumchlorid Phenylessigsäure — oder von Natrium und $CO_2$ auf Brombenzole (Kekulé).

6. Einwirkung von Natrium und Chlorkohlensäureester auf bromirte Kohlenwasserstoffe (Würtz).

7. Schmelzen der Salze der Sulfosäuren mit Natriumformiat.

8. Einwirkung von Kohlenoxydchlorid auf Benzole bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, wobei Säurechloride erhalten werden.

9. Einwirkung a) von Harnstoffchloriden auf Benzole, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid: es entstehen Säureamide. Man kann bei dieser Reaction die Harnstoffchloride ersetzen b) durch Cyanursäure oder nascirende Cyansäure und Salzsäure (B. 32, 1116); mit c (Phenylcyanat entstehen Anilide, mit d) Phenylsenföl: Thioanilide (J. pr. Ch. [2] 59, 572).

10. Durch Synthese der Säurenitrile a) aus den Salzen der Sulfosäuren durch Schmelzen mit Cyankalium, b) aus Phenylalkylchloriden mit Cyankalium, c) aus den Bromnitrobenzolen durch Erhitzen mit Cyankalium, d) aus den Diazosalzen mit Cyankalium und Kupfervitriol, e) aus den Isonitrilen durch Erhitzen für sich. Durch Erhitzen mit Mineralsäuren oder Alkalien werden die Nitrile in die Carbonsäuren umgewandelt.

Kernsynthesen:

5. $C_6H_5MgJ + CO_2 \longrightarrow C_6H_5COOMgJ$
6. $C_6H_5Br + ClCO_2C_2H_5 + 2Na \longrightarrow C_6H_5COOC_2H_5 + NaCl + NaBr$
7. $C_6H_5SO_3Na + HCOONa \longrightarrow C_6H_5COONa + HSO_3Na$
8. $C_6H_6 + COCl_2 \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5COCl + HCl$
9a. $C_6H_6 + Cl.CONH_2 \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5CONH_2 + HCl$
b. $C_6H_6 + CO:NH \xrightarrow{+HCl} C_6H_5CONH_2$
c. $C_6H_6 + CO:NC_6H_5 \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5CONHC_6H_5$
d. $C_6H_6 + CS:NC_6H_5 \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5CSNHC_6H_5$.
10a. $C_6H_5SO_3K + CNK \longrightarrow C_6H_5CN + SO_3K_2$
b. $C_6H_5CH_2Cl + CNK \longrightarrow C_6H_5CH_2CN + KCl$
c. $C_6H_4BrNO_2 + CNK \longrightarrow C_6H_4(NO_2)CN + KBr$
d. $C_6H_5N_2Cl + CNK \longrightarrow C_6H_5CN + N_2 + KCl$
e. $C_6H_5.NC \longrightarrow C_6H_5CN$.

**11.** Zersetzung der Einwirkungsproducte von Phenylalkylchloriden, wie Benzylchlorid, auf Natriumacetessigester, also z. B. von Benzylacetessigester durch Alkalien.

**12.** Zersetzung von Phenylsubstitutionsproducten der Malonsäurereihe, wie Benzylmalonsäure, durch Hitze.

**13.** Einwirkung von Natrium auf die Acetate, Propionate u. s. w. von Phenylcarbinolen · Benzylacetat gibt dabei Phenylpropionsäurebenzylester, Benzylpropionat gibt Phenylbuttersäurebenzylester. Diese Reaction ist gewissermassen eine Umkehrung der Acetessigestersynthese (s. Bd. I), bei letzterer spaltet sich unter dem Einfluss des Natriums *Alkohol*, bei der vorliegenden Synthese *Säure* ab:

$$\begin{matrix} C_2H_5OOCCH_2\,H \\ CH_3\dot{C}O\;\;OC_2H_5 \\ \text{Acetessigester} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5CH_2OOC.CH_2\,H \\ C_6H_5\dot{C}H_2\;OOCCH_3\,\cdot \\ \text{Phenylpropionsäurebenzylester.} \end{matrix}$$

Daneben bilden sich infolge secundärer Reaction ungesättigte Säuren wie Phenylacrylsäure und Phenylcrotonsäure (A. **193**, 321; **204**, 200):

$$\begin{matrix} COOCH_2C_6H_5 \\ \dot{C}H_2CH_2C_6H_5 \end{matrix} + Na = \begin{matrix} COONa \\ \dot{C}H:CHC_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5CH_3 + H.$$

Vorkommen, Eigenschaften und Verhalten. Theils in freiem Zustand, theils in Form von Verbindungen finden sich aromatische Säuren in Harzen und Balsamen, auch im Thierorganismus, s. Benzoësäure. Einige treten bei der Fäulniss der Eiweisskörper auf, s. Hydrozimmtsäure (B. **16**, 2313).

Die aromatischen Säuren sind feste krystallinische Körper, die meist unzersetzt sublimiren. Sie sind in Wasser meist schwer löslich und werden daher aus den Lösungen ihrer Salze durch Mineralsäuren gefällt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam oder Zinkstaub oder durch electrolytische Reduction (C. 1901 II, 715) können einige zu Aldehyden, durch Erhitzen mit conc. HJ-Säure oder mit Jodphosphonium zu Kohlenwasserstoffen reducirt werden. Beim Erhitzen mit Kalk oder besser Natronkalk werden sie unter Abspaltung der Carboxyle in Kohlenwasserstoffe verwandelt (vgl. Methan Bd. I).

Aus den Polycarbonsäuren entstehen hierbei zunächst als Zwischenproducte Säuren mit weniger Carboxylen; so entsteht aus Phtalsäure zunächst Benzoësäure und dann Benzol.

Der Wasserstoff des Benzolrestes kann in den aromatischen Säuren ganz in derselben Weise wie in den Kohlenwasserstoffen oder Phenolen, durch Halogene und die Gruppen $NO_2$, $SO_3H$, $NH_2$, OH u. a. m. ersetzt werden. Im Uebrigen sind sie den Fettsäuren ganz ähnlich und bilden entsprechende Derivate durch Veränderung der Carboxylgruppe.

**Benzoësäure**, *Phenylameisensäure* $C_6H_5COOH$, F. 120°, Kp. 250°, findet sich in freiem Zustand in einigen Harzen, namentlich im

der Benzoë, dem Harz von *Styrax benzoïn*, im Drachenblut, dem Harz von *Daemonorops Draco*, ferner im Peru- und Tolubalsam, in denen auch ihr Benzylester vorkommt. Als Hippursäure (S. 247) tritt sie im Harn der Herbivoren auf.

Sie entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 1. und 2. (S. 235, 236) aus Toluol (B. **36**, 1798), Benzylalkohol und Benzaldehyd durch Oxydation, sowie aus allen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und deren Abkömmlingen, die sich vom Benzol durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine einwerthige Seitenkette ableiten. Auch durch Oxydation von reinem Benzol entsteht Benzoësäure, was vielleicht auf die Oxydation von zunächst gebildeten Diphenyl zurückzuführen ist (A. **221**, 234). Aus Toluol kann man die Benzoësäure auch so gewinnen, dass man das Toluol in Benzylchlorid umwandelt und dieses oxydirt (s. Darstellung), oder dass man Benzotrichlorid mit Wasser, concentrirter Schwefelsäure, oder wasserfreier Oxalsäure erhitzt. Ferner wird Benzoësäure nach den kernsynthetischen Reactionen 5. bis 10. aus Benzol, Brombenzol, benzolsulfosaurem Natrium und aus Anilin mittelst des Diazobenzolchlorides oder des Phenylcarbylamins erhalten (S. 237). Uebrigens lässt sich auf Benzol $CO_2$ mittelst Aluminiumchlorid unmittelbar übertragen und so Benzoësäure gewinnen.

Geschichte. Die Benzoësäure wurde schon im Anfang des 17. Jahrhunderts aus Benzoë durch Sublimation bereitet. 1775 lehrte Scheele die Benzoësäure mit Kalkmilch der Benzoë entziehen und aus der Lösung ihres Kalksalzes ausfällen. 1832 ermittelten Liebig und Wöhler im Verlaufe ihrer berühmten Arbeit über das Radical Benzoyl die Elementarzusammensetzung der Säure und lehrten ihren Zusammenhang mit Benzaldehyd, sowie die einfachsten Umwandlungsproducte der Säure kennen. Auf den Altmeister Berzelius machte diese Untersuchung einen so tiefen Eindruck, dass er statt Benzoyl für das neue, aus mehr als zwei Elementen bestehende Radical die Namen Proïn oder Orthrin vorschlug, von πρωΐ, der Beginn des Tages oder ὄρθρος, die Morgendämmerung, weil nunmehr für die organische Chemie ein neuer Tag anbreche. 1834 erhielt Mitscherlich aus der Benzoësäure durch Destillation mit Kalk das Benzol, was ihn veranlasste, die Benzoësäure als ein Kohlensäurederivat dieses Kohlenwasserstoffs aufzufassen. Seit jener Zeit diente die Benzoësäure besonders nach Aufstellung der Benzoltheorie durch Aug. Kekulé in immer wachsendem Maasse als Ausgangskörper für die Darstellung zahlloser Abkömmlinge; sie ist die am eingehendsten untersuchte Carbonsäure. Erleichtert wird das Studium der Benzoësäureabkömmlinge dadurch, dass die Benzoësäure ihre Krystallisationsfähigkeit auf die Mehrzahl ihrer Abkömmlinge überträgt.

Darstellung. Aus Benzoë durch Sublimation, oder durch Auskochen mit Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure. Aus Hippursäure durch Kochen mit Salzsäure. Aus Benzylchlorid durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (B. **10**, 1275). Aus phtalsaurem Kalk durch Erhitzen mit Kalkhydrat auf 350°. Darstellung durch Hydrolyse von Benzoësulfosäuren (S. 270) s. C. 1899 I, 1173.

Eigenschaften und Verhalten. Die Benzoësäure kry-stallisirt aus heissem Wasser, in dem sie leicht löslich ist, in weissen glänzenden Blättchen. Sie ist leicht sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich (1 Th. in 640 Th. Wasser von 0°). Ihre Dämpfe riechen eigenthümlich und reizen zum Niesen und Husten. Die durch Sublimation von Siambenzoë gewonnene Benzoësäure ist officinell.

Beim Erhitzen mit Kalk zerfällt die Benzoësäure in Benzol und $CO_2$. Durch Reduction kann die Benzoësäure in *Tetra-* und *Hexahydrobenzoësäure* (s. d.) umgewandelt werden.

Salze. Die Salze der Benzoësäure sind meist in Wasser leicht löslich. Eisenchlorid fällt aus den neutralen Lösungen einen röthlichen Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd. Kaliumsalz $2C_7H_5KO_2 + H_2O$ krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln. Calciumsalz $(C_7H_5O_2)_2Ca + 3H_2O$ bildet glänzende Prismen oder Nadeln. Silbersalz $C_7H_5AgO_2$ krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen, ist in Alkohol sehr schwer löslich (B. **35**, 1094).

**Homologe der Benzoësäure.** Man kann die Homologen der Benzoësäure, ähnlich wie die homologen Benzaldehyde und Acetophenone in zwei Gruppen eintheilen: in Alkylbenzoësäuren, bei denen die $CO_2H$ Gruppe am Benzolkern steht, wie in der Benzoësäure selbst, und in Phenylfettsäuren, bei denen sich die Carboxylgruppe in einer aliphatischen Seitenkette eines Alkylbenzols befindet. Die erstere Gruppe ist der Benzoësäure natürlich mehr verwandt als die zweite Gruppe.

**Alkylbenzoësäuren. Toluylsäuren** oder **Methylbenzoësäuren** $CH_3.C_6H_4.CO_2H$ sind isomer mit der *α-Toluylsäure* oder *Phenylessigsäure* (S. 2..). Sie entstehen aus den drei Xylolen durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, ferner aus Brom- und Jodtoluolen nach den kernsynthetischen Methoden 5. und 6., sowie aus den drei Toluidinen nach Methode **10c**. Die o-Toluylsäure wird auch aus Phtalid durch Reduction mit Jodwasserstoff (B. **20**, R. 3..), sowie durch Ringspaltungen von 1,3-Naphtalinderivaten, wie 1,3-Dioxynaphtalin, 1,3-Naphtalindisulfosäure, 1,3-Naphtolsulfosäure durch Schmelzen mit Alkali (B. **29**, 1611), die p-Toluylsäure durch Oxydation von Cymol (S. **53**) mit verdünnter Salpetersäure gewonnen.

o-Toluylsäure, F. 102°.
m-Toluylsäure, » 110°, Kp. 263°.
p-Toluylsäure, » 180°, » 275°.

Abkömmlinge der Toluylsäuren s. C. **1901** II, 289.

**Aethylbenzoësäuren** $C_2H_5.C_6H_4COOH$. Die drei Isomeren sind bekannt. Die o-Säure wurde durch Reduction von o-Acetophenoncarbonsäure, von Methylphtalid (B. **29**, 2533) und von Phtalessigsäure $\overline{OCO[1]C_6H_4[2]C}:CHCOOH$ mit Jodwasserstoff (B. **10**, 2206) und von Chlorvinylbenzoësäuren mit Natriumamalgam erhalten (B. **27**, 2761): o-, m-, p-Aethylbenzoësäure: F. 68°, 47°, 112° (B. **21**, 2830, A. **216**, 218).

**Dimethylbenzoësäuren** $(CH_3)_2C_6H_3CO_2H$. Von diesen ist die Mesitylensäure am wichtigsten. Sie entsteht aus Mesitylen, dem symmetrischen oder [1,3,5]-Trimethylbenzol (S. 51) durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure und geht beim Erhitzen mit Kalk in Iso- oder m-Xylol über. Auf diesen Reactionen beruht der Nachweis, dass Isoxylol (S. 50) und seine Oxydationsproducte: die m-Toluylsäure und Isophtalsäure, m-Disubstitutionsproducte des Benzols sind (S. 30). Bei der weiteren Oxydation gibt die Mesitylensäure: *Uvitinsäure* und *Trimesinsäure*.

1,2-Dimethyl-3-benzoësäure, *a-Hemellithsäure*, F. 144⁰ (B. **19**, 2518).
1,2-Dimethyl-4-benzoësäure, p-*Xylylsäure* . . » 163⁰ (B. **17**, 2374).
1,3-Dimethyl-2-benzoësäure, . . . . . . . » 98⁰ (B. **11**, 21).
1,3-Dimethyl-4-benzoësäure, . . . . . . . » 126⁰ (B. **12**, 1968).
1,3-Dimethyl-5-benzoësäure, **Mesitylensäure**, » 166⁰ (A. **141**, 144).
1,4-Dimethyl-2-benzoësäure, *Isoxylylsäure* . . » 132⁰, Kp. 268⁰ (A. **244**, 54).

**Propylbenzoësäuren** $C_3H_7.C_6H_4CO_2H$. Es sind o- und p-n-Propyl- und p-Isopropylbenzoësäure bekannt, von denen die p-Isopropylbenzoësäure oder Cuminsäure, das Oxydationsproduct von Cuminol (S. 224) (B. **11**, 1790) bemerkenswerth ist. Die Cuminsäure entsteht auch bei der Oxydation von Cymol (S. 53) im Thierorganismus, sowie durch Umwandlung der *Nopinsäure*, eines Oxydationsproducts von Terpentinöl (B. **29**, 1927). Durch Chromsäure wird die Cuminsäure zu *Terephtalsäure*, durch Kaliumpermanganat zu p-*Oxyisopropylbenzoësäure* und p-*Acetylbenzoësäure* oxydirt.

o,n-Propylbenzoësäure, F. 58⁰ (B. **11**, 1014).
p,n-Propylbenzoësäure, » 138⁰ (B. **21**, 2231).
o-Isopropylbenzoësäure, » 51⁰ (A. **248**, 63).
**Cuminsäure**, p-Isopropylb. » 117⁰ (A. **219**, 279; B. **20**, 860).

**Trimethylbenzoësäuren** sind fünf bekannt. Die Durylsäure entsteht aus Durol, die α-, β- und γ-Isodurylsäure aus Isodurol (B. **27**, 3446) durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, die β-Isodurylsäure oder Mesitylencarbonsäuren auch aus Acetylmesitylen (S. 233) (B. **25**, 503):

1,2,3-Trimethyl-4-benzoësäure, *Prehnitylsäure*, F. 167⁰.
1,2,3-Trimethyl-5-benzoësäure, *α-Isodurylsäure*, » 215⁰.
1,2,4-Trimethyl-5-benzoësäure, *Durylsäure*, » 150⁰.
1,2,4-Trimethyl-6-benzoësäure, *γ-Isodurylsäure* » 127⁰.
1,3,5-Mesitylencarbonsäure, *β-Isodurylsäure* » 152⁰.

**Tetramethylbenzoësäuren** sind ebenfalls mehrere bekannt: 1,2,3,4-Tetramethyl-5-benzoësäure, F. 165⁰, das Oxydationsproduct des Pentamethylbenzols (B. **20**, 3287); 1,2,3,5-**Tetramethyl-6-benzoësäure**, *Durolcarbonsäure* (B. **29**, 2569); 2,3,5,6-**Tetramethylbenzoësäure**, F. 127⁰ (B. **29**, R. 233).

**Pentamethylbenzoësäure** $(CH_3)_5.C_6.CO_2H$, F. 210⁰, nach Bildungsweise 8. (B. **22**, 1221).

**Phenylfettsäuren.** Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind die Phenylessigsäure oder α-Toluylsäure, die β-Phenylpropionsäure oder Hydrozimmtsäure und α-Phenylpropionsäure oder Hydratropasäure. Der Auf- und Abbau der Phenylfettsäuren kann auf ähnliche Weise bewirkt werden, wie der Auf- und Abbau der Fettsäuren (s. Bd. I). Für die Gewinnung der Phenylfettsäuren kommen besonders die allgemeinen Bildungsweisen 1., 3., 4., 5., 10b., 11., 12. und 13. (S. 236—237) in Betracht.

**Phenylessigsäure,** *Alphatoluylsäure* $C_6H_5CH_2CO_2H$, F. 76°, Kp. 262°. Die Phenylessigsäure entsteht aus Toluol, wie die Essigsäure aus Methan, indem das Toluol in Benzylchlorid, dieses in Benzylcyanid umgewandelt und letzteres mit Schwefelsäure erwärmt wird (B. **19**, 1950; **20**, 592); oder man verwandelt das Benzylchlorid mittelst Magnesium in aetherischer Lösung in Benzylmagnesiumchlorid und leitet $CO_2$ ein (B. **35**, 2523. 2694):

$$C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2Cl \begin{cases} \rightarrow C_6H_5CH_2CN \longrightarrow C_6H_5CH_2CO_2H \\ \rightarrow C_6H_5CH_2MgCl \rightarrow C_6H_5CH_2CO_2H \end{cases}$$

Aus Phenylchloressigsäure $C_6H_5CHCl.CO_2H$ (B. **14**, 240), Phenylglycolsäure oder *Mandelsäure* $C_6H_5CH(OH).CO_2H$ und Phenylglyoxylsäure $C_6H_5.CO.CO_2H$ entsteht durch Reduction Phenylessigsäure.

Sie bildet sich ferner beim Erhitzen von Phenylmalonsäure (s. Bildungsweise 12, S. 238) und tritt bei der Fäulniss von Albuminaten auf (B **12**, 6[illegible]). Sie wird auch aus Brombenzol, Chloressigester und Kupfer (B. **2**, 73[illegible]) aus Acetophenon beim Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium (B **21**. 5[illegible]) erhalten. Durch Chromsäure wird die Phenylessigsäure zu Benzoësäure oxydirt, durch Chlor in der Hitze geht sie in Phenylchloressigsäure über, in der Kälte substituiren die Halogene aromatischen Wasserstoff.

**Tolylessigsäuren,** *Alphaxylylsäuren* $CH_3.C_6H_4CH_2CO_2H$, aus den drei Xylylbromiden. o-, m- und p-Tolylessigsäure schmelzen bei 89°, 61° und 91° (B. **20**, 2051; **24**, 3965). p-**Xylylessigsäure** $(CH_3)_2[1,4]C_6H_3CH_2COOH$. F. 1[illegible] aus Aceto-p-Xylol mit Schwefelammon (C. 1897 II, 411).

**Hydrozimmtsäure,** β-*Phenylpropionsäure* $C_6H_5CH_2CH_2CO_2H$, F. 47°, Kp. 280°, ist isomer mit der α-Phenylpropionsäure, den drei Alphaxylylsäuren, den drei Aethylbenzoësäuren und den sechs Dimethylbenzoësäuren. Sie entsteht aus Zimmtsäure $C_6H_5CH{:}CH$ COOH durch Reduction z. B. mit electrolytisch an Hg-Kathode entwickeltem Wasserstoff (C. 1903 II, 107) oder mit Natriumamalgam oder Jodwasserstoff (B. **30**, 1680); aus Phenylaethylcyanid (A. **156**, 249); aus Benzylacetessigester (B. **10**, 758), Benzylmalonsäure (A. **204**, 176) und in Form ihres Benzylesters aus Essigsäurebenzylester mit Natrium (A. **193**, 300) (s. Bildungsweisen 11, 12 und 13 S. 238); ferner durch Fäulniss von Eiweissstoffen (B. **12**, 649). Durch Chromsäure wird sie zu Benzoësäure oxydirt.

Aliphatische Halogensubstitutionsproducte der Hydrozimmtsäure, die leicht aus der Zimmtsäure durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren und Halogenen erhalten werden, sind im Anschluss an die Phenylmilchsäure und die Phenylglycerinsäure abgehandelt.

**Hydratropasäure,** *α-Phenylpropionsäure* $C_6H_5CH(CH_3)CO_2H$, Kp. 265°, ist ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel. Sie entsteht aus der Atropasäure oder α-Phenylacrylsäure $C_6H_5C(=CH_2).CO_2H$ durch Reduction, aus dem Blausäureadditionsproduct des Acetophenons, dem Nitril der Atrolactinsäure durch Jodwasserstoff (A. **250**, 135), aus ihrem Nitril $C_6H_5CH(CH_3)CN$ durch Verseifung.

Höhere Homologe dieser Säuren wurden meist nach folgenden Reactionen erhalten: 1. Durch Reduction von homologen Zimmtsäuren (s. d.), die leicht durch die Perkin'sche Reaction aus aromatischen Aldehyden dargestellt werden können. 2. Durch Reduction von homologen Mandelsäuren, die man aus homologen Phenylglyoxylsäuren gewinnt, den Producten der Oxydation homologer Acetylbenzole mit Kaliumpermanganat. 3. Aus alkylirten Benzylcyaniden, die durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Natriumbenzylcyanid entstehen.

*γ*-**Phenylbuttersäure** $C_6H_5CH_2CH_2CH_2COOH$, F. 51,7°, wird durch Reduction von Phenylbutyrolacton oder von Phenylcrotonsäure (C. 1899 I, 792) erhalten. **α-Phenylisobuttersäure** $C_6H_5C(CH_3)_2COOH$, F. 78°, $Kp._{10}$ 150—155°, aus Benzol, Aluminiumbromid und *α*-Bromisobuttersäure (C. 1899 II, 1047), **β-Phenylisobuttersäure,** *Benzylmethylessigsäure* $C_6H_5CH_2CH(CH_3)COOH$, F. 37°, Kp. 272°, wird mittelst seines Chininsalzes in optisch active Componenten gespalten (C. 1902 I, 661). **δ-Phenylvaleriansäure** $C_6H_5(CH_2)_4COOH$, F. 59°, durch Reduction von Phenylcumalin (s. d.) mit Jodwasserstoffsäure (B. **29**, 1675, R. 14).

## Abkömmlinge der aromatischen Monocarbonsäuren.

Die Abkömmlinge der Benzoësäure und ihrer Homologen zerfallen in zwei Gruppen. Die erste Gruppe umschliesst die durch Veränderung des Carboxyls entstehenden Verbindungen (vgl. Essigsäure Bd. I), die zweite Gruppe die aromatischen Substitutionsproducte mit Ausnahme der Phenolmonocarbonsäuren. Die erste Gruppe zerfällt in A. die Benzoylverbindungen; B. die Benzenylverbindungen und die Orthobenzoësäurederivate. Die Chemie keiner anderen Carbonsäure ist so reich entwickelt wie die der Benzoësäure.

### A. Benzoylverbindungen.

**1. Ester der einbasischen aromatischen Säuren.** Die Benzoësäureester der Alkohole und Phenole kann man auf ähnliche Weise darstellen wie die Essigester und wie die letzteren dienen sie häufig zur Bestimmung der Zahl der alkoholischen Hydroxylgruppen einer Verbindung. Man erhält sie 1. durch Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Benzoësäurelösung. Bei den substituirten Benzoësäuren zeigt sich folgende Gesetzmässigkeit: Ortho-

substituirte Säuren werden langsamer esterificirt als die m- und p-substituirten (Z. physik. Ch. **24**, 221). Di-orthosubstituirte Säuren, wie Mesitylencarbonsäure, 2,6-Dibrom-, 2,4,6-Tribrom-, 2,4,6-Trinitrobenzoësäure werden durch Alkohol und Salzsäure im allgemeinen nicht verestert (B. **28**, 1468; **29**, 1399, [illegible]; vgl. B. **33**, 2026; C. 1901 II, 1117). Diese Säuren liefern indessen glatt die Ester 2. aus den Silbersalzen mit Halogenalkylen, 3. durch Behandlung mit Diazomethan B. **31**, 501). Ferner entstehen die Ester der Benzoësäure 4. durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid auf Alkohole, Alkoholate, Phenole, Phenolate. Zur Ausführung dieser Reaction ist es häufig zweckmässig, Benzoylchlorid auf die Pyridinlösung der Alkohole oder Phenole einwirken zu lassen (A. **301**, 95) oder man schüttelt die wässrig-alkalischen Lösungen mit Benzoylchlorid (Baumann, B. **19**, 3218); auf diese Weise sind auch Benzoylester der Polyalkohole, Polyoxyaldehyde, z. B. der Glucosen u. a. m. erhalten worden, die dabei meist vollkommen benzoylirt werden (B. **22**, R. 668).

**Benzoësäuremethylester**, Kp. 199°. **Aethylester**, Kp. 213°. **n-Propylester**, Kp. 229°. **n-Butylester**, Kp. 247°. **Glycoldibenzoat**, F. 73° (B. [illegible] 2498). **Glycerintribenzoat**, F. 76° (B. **24**, 779; C. 1902 I, 1224). **Erythrittetrabenzoat**, F. 187°. **Mannithexabenzoat**, F. 124°. **Glucosepentabenzoat**, F. 179°.

**Methylendibenzoat** $CH_2(OCOC_6H_5)_2$, F. 96°, durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Trioxymethylen und Chlorzink, wobei als Zwischenproduct $Cl.CH_2.OCOC_6H_5$ auftritt (C. 1901 II, 396, 682).

**Benzoylglycolsäure** $C_6H_5CO.OCH_2COOH$, grosse Prismen, aus Hippursäure mit salpetriger Säure. **Benzoësäurephenylester**, F. 71°, Kp. 314° (A. **210**, 255; B. **24**, 3685). **Benzylester**, F. 20°, Kp. 323°. (B. **20**, 647) findet sich im Perubalsam (A. **152**, 130). Benzoylverbindungen homologer Phenole s. S. 174, 191, 192, 195.

o-, m-, p-**Toluylsäuremethylester** $CH_3C_6H_4COOCH_3$, Kp. 213°, Kp. 221° F. 34°, (C. 1901 II, 290).

**Phenylessigsäureaethylester** $C_6H_5CH_2COOC_2H_5$, Kp. 226°, aus Benzylcyanid (S. 251), Alkohol und Salzsäure (A. **296**, 361). Phenylester, F. [illegible], Kp.$_{15}$ 180°. **β-Phenylpropionsäureaethylester**, Kp. 248°.

**2. Aromatische Säurehaloïde oder Haloïdanhydride der aromatischen Säuren.** Die Bildungsweisen dieser Verbindungen sind ganz ähnliche wie die der entsprechenden Fettkörper (s. Bd. I.

**Benzoylchlorid** $C_6H_5.COCl$, F. —1°, Kp. 198°, isomer mit den gechlorten Benzaldehyden $Cl\,C_6H_4.CHO$, ist eine stechend riechende Flüssigkeit. Es entsteht aus Benzoësäure, Phosphorpentoxyd und Salzsäure (B. **2**, 80), Benzaldehyd und Chlor, Natriumbenzoat und Phosphoroxychlorid, Benzoësäure und Phosphorpentachlorid. Nur für die Gewinnung von Benzolcarbonsäurechloriden anwendbar ist die Einwirkung von Phosgen und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe, ferner von wasserfreier Oxalsäure auf Benzotrichlorid (A. **226**, 20).

Mit Antimonchlorid vereinigt sich Benzoësäure zu $C_6H_5COOH.SbCl_5$, F. 71°, welches beim Erhitzen Benzoylchlorid gibt (B. **35**, 1117).

Die Geschichte des Benzoylchlorids, des zuerst entdeckten Carbonsäurechlorides, wurde schon bei den Fettsäurechloriden (s. Bd. I) besprochen. Leicht zugänglich und von grosser Reactionsfähigkeit, ist das Benzoylchlorid eine der am häufigsten zu Reactionen verwendeten Kohlenstoffverbindungen.

o-, m- und p-**Toluylchlorid**, Kp. 212⁰, 220⁰ und Kp.$_{10}$ 95⁰. **Phenylessigsäurechlorid** $C_6H_5CH_2COCl$, Kp.$_{17}$ 102⁰ (B. **20**, 1389).

**Benzoylbromid** $C_6H_5COBr$, F. 0⁰, Kp. 218⁰, aus Benzoësäure und Phosphortribromid (B. **14**, 2473). **Benzoyljodid**, blättrig, krystallinisch, aus Benzoylchlorid und Jodkalium (B. **8**, 266). **Benzoylfluorid**, Kp. 145⁰, aus Benzoylchlorid und AgFl.

An die Halogenanhydride der Benzoësäure schliesst sich den Eigenschaften nach das *Benzoylazimid* oder *Stickstoffbenzoyl*, das weiter unten im Anschluss an Benzoylhydrazin abgehandelt wird.

**3. Säureanhydride.** **Benzoësäureanhydrid** $(C_6H_5CO)_2O$, F. 42⁰, Kp. 360⁰, entsteht aus Benzoylchlorid und Natriumbenzoat oder Silberbenzoat; aus Benzoylchlorid und Benzotrichlorid beim Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure; aus Benzoylchlorid mit Bleinitrat (B. **17**, 1282) oder Natriumnitrit (B. **24**, R. 371) und aus Benzotrichlorid mit conc. Schwefelsäure (B. **12**, 1495). Gemischte Anhydride erhält man aus Benzoësäure mit Säurechloriden und Pyridin oder Chinolin (C. 1901 I, 347): **Essigbenzoësäureanhydrid** $C_6H_5.COOCOCH_3$, F. 10⁰, Kp.$_{17}$ 125—140⁰, zerfällt beim Erhitzen in Essigsäure- und Benzoësäureanhydrid. **Benzoëkohlensäureanhydrid** $(C_6H_5COO)_2CO$, Oel, aus Benzoësäure $COCl_2$ und Pyridin entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur $CO_2$.

o- und p-**Toluylsäureanhydrid**, F. 37⁰ und 95⁰. **Phenylessigsäureanhydrid** $(C_6H_5CH_2CO)_2O$, F. 72⁰ (B. **20**, 1391).

**4. Säurehyperoxyde.** **Benzoylsuperoxyd** $(C_6H_5CO)_2O_2$, F. 110⁰, verpufft beim Erhitzen. Es entsteht aus Benzoylchlorid und Baryumhyperoxyd, oder aus Benzoylchlorid, Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge (B. **27**, 1511; **29**, 1727; **30**, 2003; **33**, 1043). Versetzt man eine aetherische Lösung von Benzoylsuperoxyd mit Natriumalkoholat, so entsteht neben Benzoësäureester Benzoylwasserstoffsuperoxydnatrium: $(C_6H_5CO)_2O_2 \xrightarrow{NaOC_2H_5} C_6H_5COOC_2H_5 + C_6H_5COOONa$; aus letzterem wird schon durch Kohlensäure

**Benzoylwasserstoffsuperoxyd** $C_6H_5COOOH$, F. 41—43⁰, abgeschieden, welches dem Wasserstoffsuperoxyd sehr ähnlich ist. Ein Gemisch von Benzoylwasserstoffsuperoxyd und Benzaldehyd gibt glatt 2 Mol. Benzoësäure. Wahrscheinlich bildet es sich auch in erster Phase bei der Antoxydation des Benzaldehydes an der Luft (S. 224): ein Gemisch von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bildet durch Einwirkung des Luftsauerstoffs **Benzoylacetylsuperoxyd** $C_6H_5COOOCOCH_3$, F. 38⁰, durch Acetylirung des zunächst gebildeten Benzoylwasserstoffsuperoxyds (B. **33**, 1569; C. 1902 I, 930).

**5. Thiosäuren** (s. Bd. I). **Thiobenzoësäure** $C_6H_5COSH$, F. 24⁰, entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkoholisches Schwefelkalium, sowie aus Phenylmagnesiumbromid mit COS neben Triphenylcarbinol (B. **36**, 1010). **Thio-p-toluylsäure** $CH_3C_6H_4COSH$, F. 44⁰. **Benzoylsulfid**, *Thiobenzoësäuresulfanhydrid* $(C_6H_5CO)_2S$, F. 48⁰, aus Benzoylchlorid und thiobenzoësaurem Kalium (Z. f. Ch. (1868) 357). **Benzoyldisulfid** $(C_6H_5CO)_2S_2$, F. 130⁰, bildet sich aus Thiobenzoësäure bei der Oxydation in aetherischer Lösung

durch den Sauerstoff der Luft (A. **115**, 27). Thiobenzamide und -anilide (s. S. 252).

**Dithiobenzoësäure** $C_6H_5CSSH$, schweres violettrothes zersetzliches Oel, wird als Salz aus Benzotrichlorid mit alkoholischem Schwefelkalium erhalten (A. **140**, 240). **Dithiophenylessigsäure** $C_6H_5CH_2CSSH$, aus Benzylmagnesiumchlorid mit $CS_2$ s. B. **35**, 3696.

**Phenyl-p-tolylketosulfon** $C_6H_5CO.SO_2C_6H_4CH_3$ aus Benzoylchlorid und toluolsulfinsaurem Natrium, bildet ein Hydrat, F. 80° (C. 1899 II, 719).

**6. Säureamide.** Bei den Fettsäureamiden wurden bereits die allgemeinen Bildungsweisen und das Verhalten der Carbonsäureamide besprochen und darauf hingewiesen, dass man für die Carbonsäureamide zwei Constitutionsformeln in Betracht zu ziehen hat; für Benzamid:

$$\text{I. } C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix} \quad \text{und} \quad \text{II. } C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup NH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}.$$

Von der zweiten Formel leiten sich die Imidoaether ab (vgl. Benzamidsilber). Zu den bei den Fettsäureamiden mitgetheilten Bildungsweisen kommt bei den Benzolcarbonsäureamiden die Entstehung durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Harnstoffchloride (S. 237).

**Benzamid** $C_6H_5.CONH_2$, F. 130°, Kp. 288°, entsteht 1. durch Einwirkung von gasförmigem oder wässerigem Ammoniak oder von Ammoniumcarbonat auf Benzoylchlorid (s. Tribenzamid). 2. aus Benzoësäureester und Ammoniak; 3. durch Erhitzen von Benzoësäure und Rhodanammonium auf 170° (A. **244**, 50); durch Verseifen von Benzonitril mit der geeigneten Menge alkoholischem Kali (C. 1900 I, 257). Es ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

**Benzamidnatrium** $C_6H_5CONHNa$ oder $C_6H_5C(:NH)ONa$, aus Benzamid in Benzollösung mit Natrium, setzt sich mit Säureestern beim Erhitzen zu gemischten Diacylimiden um (B. **23**, 3038; C. 1900 II, 190; 1903 I, 157). **Benzamidsilber** $C_6H_5CO.NHAg$ oder $C_6H_5.C(:NH)OAg$, aus einer wässerigen Benzamidlösung, Silbernitrat und der berechneten Menge Natronlauge. Weisses krystallinisches Pulver. Mit Jodaethyl geht es in Benzimidoaethylaether (S. 2..) über (B. **23**, 1550).

**Dibenzamid** $(C_6H_5CO)_2NH$, F. 148°, aus Benzonitril mit rauch. Schwefelsäure, oder Benzoylchlorid und Benzonitril mit Aluminiumchlorid. Durch Destillation unter 15 mm Druck spaltet sich das Dibenzamid in Benzonitril und Benzoësäure (B. **21**, 2389). **Dibenzamidnatrium** $(C_6H_5CO)_2NNa$, weisses glänzendes Pulver, aus Dibenzamid in Xylol mit Natrium.

**Tribenzamid** $(C_6H_5CO)_3N$, F. 202°, aus Dibenzamidnatrium mit Benzoylchlorid in Aether und neben Benzamid und Dibenzamid bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Ammoniumcarbonat (B. **25**, 3120).

**Benzoylchlorimid** $C_6H_5CONHCl$, F. 113°. **Benzoylbromimid**, F. 1.. u. Z., **Dibenzamidchlorid** $(C_6H_5CO)_2NCl$, F. 89° (C. 1902 II, 359).

**Methyl-** und **Dimethylbenzamid** $C_6H_5CON(CH_3)_2$, F. 78° und 41°. **Benzoylbenzylamin** $C_6H_5CO.NH.CH_2C_6H_5$, F. 105° (B. **26**, 2273).

**Benzanilid,** *Phenylbenzamid* $C_6H_5CO.NHC_6H_5$, F. 160°, bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anilin, von Aluminiumchlorid auf Phenylcyanat und Benzol (S. 237), sowie beim Erwärmen von Benzophenonoxim $(C_6H_5)_2C:N.OH$ mit conc. Schwefelsäure, Acetylchlorid, oder salzsäurehaltigem Eisessig auf 100°, oder mit Eisessig allein auf 180° (B. **20**, 2581). **Benzanilidnatrium** s. C. 1900 II, 190. Beim Kochen mit Schwefel geht Benzanilid in *Benzenylamidothiophenol* oder *μ-Phenylbenzothiazol* (S. 187) über. o-, m-, p-**Benzoyltoluid** $C_6H_5CONH.C_6H_4CH_3$, schmelzen bei 131°, 125° und 158°.

**Diphenylbenzamid** $C_6H_5CO.N(C_6H_5)_2$, F. 177°, aus Diphenylamin und Benzoylchlorid, sowie aus Diphenylharnstoffchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (B. **20**, 2119).

**Methylendibenzamid,** *Hipparaffin* $CH_2(NH.CO.C_6H_5)_2$, F. 221°, entsteht aus Hippursäure bei der Oxydation mit $PbO_2$ und verd. $SO_4H_2$ oder verd. $NO_3H$, ferner aus Formaldehyd, Benzonitril und Salzsäure (B. **25**, 311). **Aethylidendibenzamid** $CH_3CH(NHCOC_6H_5)_2$, F. 204° (B. **7**, 159), **Aethylendibenzamid** $C_6H_5CO.NH\ CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_5$, F. 249°, gibt beim Erhitzen für sich oder mit Salzsäure Aethylenbenzenylamidin unter Abspaltung von Benzoësäure (B. **21**, 2334).

**Benzoylisocyanat,** *Carbonylbenzamid* $C_6H_5CON:CO$, F. 26°, $Kp._{10}$ 88°, aus Silbercyanat und Benzoylchlorid gibt mit Wasser Dibenzoylharnstoff, mit Alkohol Benzoylurethen $C_6H_5CONH.CO_2C_2H_5$, F. 111° (B. **36**, 3218).

**Hippursäurealdehyd** $C_6H_5CO.NH.CH_2COH$, sein Acetal entsteht aus Amidoacetal, Benzoylchlorid und Natronlauge (B. **27**, 3093).

**Hippursäure,** *Benzoylglycocoll* $C_6H_5CO.NH.CH_2CO_2H$, F.187°, findet sich in beträchtlicher Menge im Harn der Pflanzenfresser, im Kuh- und Pferdeharn (ἵππος Pferd, οὖρον Harn), in geringer Menge tritt sie auch im Menschenharn auf. Benzoësäure, Zimmtsäure, Toluol werden im Thierkörper in Hippursäure umgewandelt. Sie entsteht 1. aus Benzamid und Monochloressigsäure, 2. aus Benzoylchlorid und Glycocollsilber (B. **15**, 2740), 3. aus Glycocoll, Benzoylchlorid und Natronlauge (B. **19**, R. 307), 4. aus Glycocoll und Benzoësäureanhydrid beim Erhitzen (B. **17**, 1662).

Geschichte. 1829 erkannte Liebig in der Hippursäure eine von der Benzoësäure verschiedene Verbindung und gab ihr, um an ihr Vorkommen zu erinnern, den Namen Hippursäure. 1839 stellte Liebig die Zusammensetzung der Hippursäure fest. 1846 lehrte Dessaignes die Hippursäure durch Kochen mit starken Alkalien oder Säuren in Glycocoll und Benzoësäure spalten (J. pr. Chr. [1] **37**, 244). Strecker wandelte 1848 die Hippursäure mit salpetriger Säure in Benzoylglycolsäure um (A. **68**, 54) und 1853 stellte Dessaignes die Hippursäure synthetisch dar aus Benzoylchlorid und Glycocollzink (A. **87**, 325).

Die Hippursäure krystallisirt in rhombischen Säulen, löst sich in 600 Th. kalten Wassers, leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Durch langes Kochen mit Natronlauge, rascher durch Mineralsäuren, wird sie in Glycocoll und Benzoësäure zerlegt.

Andere Umwandlungen der Hippursäure vgl. *Hipparaffin* (S. 247), *Benzoylglycolsäure* (S. 244). Mit Benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid condensirt sich Hippursäure zu *Benzoylamidoimmtsäureanhydrid* $C_6H_5CH{:}C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=\!=}CC_6H_5}{CO{-}\dot{O}}$ (A. 285, 3; B. 35, 2483).

**Silbersalz** $C_9H_8NO_3Ag$. **Aethylester**, F. 60° (J. pr. Chr. [2] 15, 24; geht mit $PCl_5$ (2 Mol.) in *Hippuroflavin* $C_6H_5CON\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{C{=\!=}CO}{CO{-}C}\rangle NCOC_6H_5$: citronengelbe Krystalle, über (B. 21, 3321; 26, 2324; A. 312, 81); mit Benzaldehyd und Natriumacetat in *Benzoylamidoimmtsäureester* (A. 275, 17). **Phenylester**, F. 104°, liefert mit $POCl_3$ gekocht den *Anhydrohippursäurephenylester*, F. 42° (B. 26, 2641).

**Hippursäurenitril** $C_6H_5CONHCH_2CN$, F. 144°, aus Amidoacetonitril, Benzoylchlorid und Natronlauge (B. 36, 1646). **Hippurylhydrazin** $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NH.NH_2$, F. 162°, aus Hippursäureaethylester und Hydrazin, vgl. *Hippurylphenylbuzylen* (S. 154) und *Hippurazid* (S. 249) (B. 29, R. 181).

**7. Säurehydrazide.** **Benzoylhydrazin** $C_6H_5CONHNH_2$, F. 112°, aus Benzoësäureester und Hydrazinhydrat oder durch Erhitzen von benzoësaurem Hydrazin (B. 35, 3240); in alkalischer Lösung erleidet das Benzoylhydrazin eine Selbstreduction, indem zunächst Benzalbenzoylhydrazin $C_6H_5CONHN{:}CHC_6H_5$ (s. u.) und weiterhin Benzalazin (S. 226) entsteht (B. 33, 2561). Mit Ueberschuss von Benzoëester bildet Hydrazin: sym. **Dibenzoylhydrazin** $(C_6H_5CO.NH)_2$, F. 238°, das auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkalische Hydrazinlösungen entsteht (C. 1899 I, 1240). Es gibt beim Kochen mit alkoholischem Kali ein Kaliumsalz $(C_6H_5CO)_2N_2HK$; das entsprechende Silbersalz liefert mit Jod: **Azodibenzoyl** $(C_6H_5CO)_2N_2$, F. 118° (B. 33, 1769).

Sym. **Benzoylphenylhydrazin**, F. 168° (B. 19, 1203), wird durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in **Benzoyldiazobenzol** $C_6H_5CON_2C_6H_5$ übergeführt: letzteres gibt mit HCl ein Additionsproduct, das sich in **o-Chlorphenylbenzoylhydrazin** umlagert (B. 30, 319): $C_6H_5CONH.NClC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CONHNH[1]C_6H_4[2]Cl$.

As. **Benzoylphenylhydrazin**, F. 70° (B. 26, 945, R. 816). **Dibenzoylphenylhydrazin** $C_6H_5.CO.N(C_6H_5).NHCOC_6H_5$, F. 177°. **Benzalbenzoylhydrazin** $C_6H_5CO.NHN{:}CHC_6H_4$, F. 203°, aus Benzoylhydrazin und Benzaldehyd oder aus Benzalazin (S. 226) mit Benzoylchlorid (C. 1900 I, 334).

**Phenylessigsäurehydrazid**, F. 116°. **Hydrozimmtsäurehydrazid**, F. 103°.

**8. Acidylazide.** **Benzoylazid**, *Stickstoffbenzoyl* $C_6H_5CON<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}$, F. 29°, entsteht aus Benzoylhydrazin mit Natriumnitrit und Essigsäure (B. 23, 3023). Es riecht intensiv nach Chlorbenzoyl, ist mit Wasserdämpfen theilweise unzersetzt flüchtig und explodirt beim Erhitzen mit schwacher Detonation. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Reagirt neutral. Durch Kochen mit Alkalien zerfällt es in *Stickstoffkali* und Benzoësäure (B. 23, 3029), mit Alkohol in *Phenylurethan* $C_6H_5NH.COOC_2H_5$ und Stickstoff, mit Wasser in *Carbanilid* und Stickstoff, mit Brom in ein Bromadditionsproduct des Carbanils und Stickstoff (J. pr. Chr. [2] 52, 215). Aehnlich verhalten sich die substituirten Benzoylazide: o-, m-, p-**Nitrobenzazid** F. 36°, 68°, 69° und p-**Brombenzazid**, F. 46° (J. pr. Chr. [2] 58, 190). **Phenylessigsäureazid** $C_6H_5CH_2CON_3$ und **Hydrozimmtsäureazid** $C_6H_5CH_2$

$CH_2CON_3$ geben mit Alkohol die Urethane des Benzylamins und Phenaethylamins (J. pr. Ch. [2] **64**, 297).

Man kann die Azide auch durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf die Säurehydrazide erhalten. Beim Kochen von Säureaziden mit Säurehydraziden entstehen acidylirte Semicarbazide (B. **29**, R. 981) (S. 93):

$$C_6H_5CON_3 + C_6H_5CONHNH_2 = N_2 + C_6H_5NHCONH.NHCOC_6H_5.$$

**Hippurazid** $C_6H_5.CO.NH.CH_2CO.N_3$, F. 98°, aus Hippurylhydrazin mit Natriumnitrit und Essigsäure, wird durch Mineralsäuren, Alkali, Ammoniak und Amine unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure zerlegt, durch Kochen mit Alkoholen und mit Wasser gibt es unter $N_2$-Entwickelung: **Hippenylurethane** $C_6H_5CONHCH_2NHCOOR$ und **Dihippenylharnstoff** $(C_6H_5CONHCH_2NH)_2CO$ (B. **29**, R. 183). Durch Einwirkung von Hippurazid auf Glycocoll, Glycylglycin (s. Bd. I) u. s. w. erhält man die Benzoylderivate von Polyglycylverbindungen wie: $C_6H_5CONHCH_2CONHCH_2COOH$, $C_6H_5CONHCH_2CONHCH_2CO.NHCH_2COOH$, $C_6H_5CONHCH_2CONHCH_2CONHCH_2CONHCH_2COOH$ (B. **35**, 3226).

## 9. Aromatische Monocarbonsäurenitrile.

Die aromatischen Monocarbonsäurenitrile sind durch zahlreiche Reactionen genetisch mit den Hauptklassen der aromatischen Verbindungen verknüpft. Sie entstehen, wie die Fettsäurenitrile, 1. aus den entsprechenden Ammoniumsalzen, 2. aus den entsprechenden Säureamiden durch Wasserentziehung mit $P_2O_5$, $PCl_5$ und $SOCl_2$ (B. **26**, R. 401); 3. aus primären Phenylalkylaminen mit Brom und Alkalilauge; 4. aus den Aldoximen durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid. Dazu kommt 5. die Bildung durch Destillation aromatischer Monocarbonsäuren mit Rhodankalium oder besser mit Rhodanblei (B. **17**, 1766):

$$2C_6H_5CO_2H + (CNS)_2Pb = 2C_6H_5CN + 2CO_2 + PbS + H_2S.$$

Kernsynthetische Bildungsweisen. 6. Ein unmittelbarer Ersatz der Halogene in den Halogenbenzolen durch die Cyangruppe findet nur ausnahmsweise statt; so beim Leiten von Chlor- und Brombenzol über stark erhitztes Blutlaugensalz, ferner beim Erhitzen von Jodbenzol mit Cyansilber auf 200°. Dagegen setzen sich, eben so leicht wie die Halogenalkyle, die Phenylcarbinolchloride, z. B. $C_6H_5CH_2Cl$, mit Cyankalium zu Phenylfettsäurenitrilen um.

Ferner sind die Nitrile genetisch mit den Anilinen, Sulfosäuren und Phenolen verknüpft. Man bereitet aus Anilin: 7. Phenylcarbylamin und erhitzt, dann lagert sich letzteres um in das isomere Nitril, 8. Diphenylsulfoharnstoff und erhitzt mit Zink, 9. Phenylsenföl und entschwefelt mit Cu, 10. Formanilid und destillirt mit concentrirter Salzsäure oder mit Zinkstaub (B. **17**, 73). 11. Diazobenzolchlorid und zerlegt mit Cyankalium und Kupfersulfat.

$$
C_6H_5NH_2 \begin{cases}
7.\ \longrightarrow C_6H_5NC \longrightarrow \\
8.\ \longrightarrow (C_6H_5NH)_2CS \xrightarrow[-C_6H_5NH_2]{-S} \\
9.\ \longrightarrow C_6H_5N{:}CS \xrightarrow{-S} \\
10.\ \longrightarrow C_6H_5NH.CHO \xrightarrow{-H_2O} \\
11.\ \longrightarrow C_6H_5N_2Cl \xrightarrow[-N_2]{KCN}
\end{cases} \longrightarrow C_6H_5.C{\equiv}N.
$$

Ueber den theoretischen Werth der Bildungsweise 11. s. S. 3…

12. Aus den Alkalisalzen der Benzolsulfosäuren durch Erhitzen mit Cyankalium oder Blutlaugensalz. 13. Aus Triphen…phosphaten durch Destillation mit Cyankalium oder Blutlaugensa…

14. Alkylbenzylcyanide entstehen aus Natriumbenzylcyan… mit Halogenalkylen $C_6H_5.CHNa.CN + JC_2H_5 = C_6H_5CH(C_2H_5)$ CN (S. 251).

15. Ein directer Ersatz von Benzolwasserstoffatomen durch die Cyangruppe findet statt: a) wenn man in die kochenden, mit Aluminiumchlorid vesetzten Kohlenwasserstoffe Cyangas leitet (B. **29**, R. 185); b) bei der Einwirkung von Knallquecksilber C:NOHg auf Benzol und **wasserfreies** $AlCl_3$ entsteht Benzonitril (80 pct.), während wasserhaltiges Aluminium zur Bildung von Benzaldoxim führt (B. **36**, 10). Ueber die Einwirkung von Chlor- und Bromcyan auf Benzolkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid s. B. **33**, 1052. 16. Einige Phenylfettsäurenitrile sind aus verschiedenen Kressearten gewonnen worden durch Zersetzung der primär als Glycoside in den Pflanzentheilen enthaltenen Senföle (s. o. Bildungsweise 9), wie $C_6H_5CH_2NCS$, $C_6H_5CH_2CH_2.NCS$, bei der Destillation (B. **32**, 2335).

Eigenschaften und Verhalten. Die Benzonitrile sind indifferente, angenehm riechende Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende feste Körper. Von ihren zahlreichen Reactionen sei auf ihre Umwandlung durch Kochen mit Alkalien oder Mineralsäuren in die entsprechenden Carbonsäuren, durch nascirenden Wasserstoff, am besten aus Alkohol und Natrium, in primäre Amine hingewiesen. Sie vereinigen sich mit Jodwasserstoff zu *Amidjodiden*, mit Alkoholen und Salzsäure zu *Imidoaethern*, mit Anilinen zu *Amidinen*, und mit Hydroxylamin zu *Amidoximen*.

**Benzonitril**, *Cyanbenzol* $C_6H_5.CN$, Kp. 191°, $D_0$ 1,023, ist isomer mit Phenylcarbylamin (S. 91). Es wird am besten nach Bildungsweise 5. aus Benzoësäure oder nach 12. aus benzolsulfosaurem Kalium gewonnen. Es bildet ein nach Bittermandelöl riechendes Oel. In rauchender Schwefelsäure gelöst oder mit Natrium gekocht sowie auch unter dem Einfluss anderer Condensationsmittel polymerisirt sich Benzonitril zu *Kyaphenin* (s. d.) $C_3N_3(C_6H_5)_3$. Durch Nitriren von Benzonitril entsteht fast ausschliesslich m-Nitrobenzonitril (S. 69).

Alphylcyanide: o-, m-, p-**Tolunitril**, *Cyantoluole* $CH_3C_6H_4CN$, Kp. 203°, 213° und 218° (F. 29°). p-**Xylylsäurenitril**, Kp. 231° (B. **18**, 1712). 1,3-**Xylyl-4-säurenitril**, F. 24°, Kp. 222° (B. **21**, 3082). **Cumonitril** $(CH_3)_2CH[4]C_6H_4[1]CN$, Kp. 244°.

Phenylfettsäurenitrile: **Benzylcyanid**, *Phenylacetonitril* $C_6H_5CH_2CN$, Kp. 232°, $D._{18}$ 1.014, isomer mit den drei Tolunitrilen. Ueber seine Gewinnung aus dem aetherischen Oel der Kapuzinerkresse *Tropaeolum majus* und der Gartenkresse *Lepidium sativum* s. oben S. 250. Man stellt es durch Einwirkung von Cyankalium auf Benzylchlorid dar. Durch Verseifen gibt es Phenylessigsäure oder α-Toluylsäure (S. 242), durch Reduction β-Phenylaethylamin (S. 216), durch Nitriren hauptsächlich p-Nitrobenzylcyanid.

Aehnlich wie im Acetessigester und im Malonester ist der Wasserstoff der an die negativen Gruppen $C_6H_5$ und CN gebundenen $CH_2$-Gruppe leicht ersetzbar. Durch Einwirkung von Natriumaethylat entsteht aus Benzylcyanid die Mononatriumverbindung, die sich mit Halogenalkylen zu Alkylbenzylcyaniden (s. Bildungsweise 14, S. 250) umsetzt (B. **21**, 1291, R. 197; **22**, 1238; **23**, 2070).

Mit Natriumaethylat und salpetriger Säure geht das Benzylcyanid in *Isonitrosobenzylcyanid* $C_6H_5C(NOH)CN$ mit Natriumaethylat und Benzaldehyd in α-Phenylzimmtsäurenitril $C_6H_5C(CN):CH.C_6H_5$ über (B. **22**, R. 199).

**Methylbenzylcyanide**, o-, m-, p-*Tolylacetonitril* $CH_3.C_6H_4.CH_2CN$, Kp. 244°, 241°, 243° (F. 18°) (B. **18**, 1281; **21**, 1331).

β-**Phenylpropionitril**, *Hydrozimmtsäurenitril* $C_6H_5CH_2CH_2CN$, Kp. 261° (corr.), ist aus dem aetherischen Oel der Brunnenkresse *Nasturtium officinale* gewonnen worden (s. oben S. 250).

α-**Phenylpropionitril**, *Hydratropasäurenitril* $C_6H_5CH(CH_3)CN$, Kp. 231° (A. **250**, 123, 137).

## B. Benzenylverbindungen.

Ausser den Benzonitrilen gehören die Körperklassen 10 bis 27 (S. 258) zu den Benzenylverbindungen.

### 10. Amidhalogenide. 11. Imidchloride. 12. Phenylhydrazidimidchloride.

**Benzamidchlorid** $C_6H_5CCl_2NH_2$ (?) entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine aetherische Benzonitrillösung (B. **10**, 1891). **Benzamidbromid**, $C_6H_5CBr_2NH_2$, F. 70° (A. **149**, 307). **Benzamidjodid** $C_6H_5CJ_2NH_2$, F. 140° u. Z. (B. **25**, 2536), entsteht beim Eingiessen von Benzonitril in conc. wässerige Jodwasserstoffsäure. Ammoniakbasen verwandeln es in Benzoësäure zurück.

**Dimethylbenzamidchlorid** $C_6H_5CCl_2N(CH_3)_2$, F. 36°, aus dem Amid mit Phosgen. **Methylbenzimidchlorid** $C_6H_5CCl:NCH_3$, aus Methylbenzamid mit $PCl_5$, kocht selbst unter vermindertem Druck nur unter theilweiser Zersetzung in Chlormethyl und Benzonitril, welches letztere z. Th. zu *Kyaphenin* (s. o.) polymerisirt wird (B. **33**, 611).

**Benzanilidimidchlorid** $C_6H_5CCl:NC_6H_5$, F. 40°, Kp. 310°, entsteht aus Benzanilid mit $PCl_5$ (Wallach, A. **184**, 79) und aus Benzophenonoxim $(C_6H_5)_2C{=}N.OH$ mit $PCl_5$, durch intramoleculare Atomverschiebung des Chlorides $(C_6H_5)_2C{=}NCl$. Durch Wasser oder Alkohol wird es in Salzsäure und Benzanilid zerlegt. Andere Umwandlungen des Benzanilidimidchlorides vgl. Benzimidoaether und Thiobenzanilid w. u. — Durch Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf Natriumacetessigester oder Natriummalonsäureester entstehen *Anilbenzenyl*verbindungen, β-Ketonsäureabkömmlinge, die durch Erhitzen in Phenylchinolincarbonsäuren (s. d.) übergehen.

**Benzphenylhydrazidimidchlorid** $C_6H_5CCl:N.NHC_6H_5$, F. 131°, ent-

steht aus dem Einwirkungsproduct von $PCl_5$ auf sym. Benzoylphenylhydrazin $C_6H_5.CCl:N.N(C_6H_5)POCl_2$ durch Alkohol (B. **27**, 2122).

**13. Imidoaether aromatischer Carbonsäuren.** Die Chlorhydrate von Imidoaethern entstehen durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Nitrile (Pinner, B. **16**, 1654; **21**, 2650; **23**. 2917). Durch Wasser werden die Imidoaetherchlorhydrate in Säureester und Salmiak zerlegt. Benzalkylimidchloride (s. o.) setzen sich mit Natriumalkoholaten zu Benzalkylimidoaethern um; diese letzteren werden durch Einwirkung von Jodalkylen oder durch Hitze in tertiäre Benzamide umgelagert (C. **1903** I, 833, 876

$$C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow NCH_3\\ \searrow Cl\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow NCH_3\\ \searrow OCH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5CON(CH_3)_2.$$

Durch Natriumamalgam in saurer Lösung wird der Benzimidoaether zu Benzaldehyd reducirt (B. **35**, 3039). Die Benzimidaether liefern mit Ammoniak *Benzamidin* (s. d.), mit Hydroxylamin: *Benzamidoxim* (s. d.), mit Hydrazin *Benzenylhydrazidin*.

Cyclische Imidoaether aromatischer Carbonsäuren sind:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow O-CH_2\\ \searrow N-CH_2\end{matrix} \qquad C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow O-CH_2\\ \searrow N-CH_2\end{matrix}\!\!>CH_2 \qquad C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow O[1]\\ \searrow N[2]\end{matrix}\Big\}C_6H_4$$

μ-Phenyloxazolin  μ-Phenylpentoxazolin  μ-Phenylbenzoxazol (s. d.).

**Benzimidomethylester** $C_6H_5C(NH)OCH_3$ $Kp._{13}$ 96°, und **Benzimidoaethylester** $C_6H_5C(NH)OC_2H_5$, $Kp._{15}$ 102°, sind Oele, die aus ihren Chlorhydraten durch Sodalösung abgeschieden werden. Der Aethylaether wird auch aus Benzamidsilber (S. 246) mit Jodaethyl erhalten. Aehnlich entsteht aus Dibenzamidsilber (S. 246) mit Jodaethyl: **Benzoylbenzimidoaethylester** $C_6H_5C(NCOC_6H_5)OC_2H_5$, F. 65° (C. 1898 I, 569). **n-Methylbenzimidomethylaether** $C_6H_5C(NCH_3)OCH_3$, $Kp_{12}$ 94°.

**14. Thiamide aromatischer Carbonsäuren. Thiobenzamid** $C_6H_5.CSNH_2$ oder $C_6H_5C(SH)NH$, F. 116°, entsteht beim Einleiten von $H_2S$ in die mit Ammoniak versetzte alkoholische Benzonitrillösung (B. **23**, 158) und aus Benzylamin mit Schwefel bei 180° (A. **259**, 304). Durch Zink und Salzsäure wird es in Benzylamin (S. 216), durch Jod in *Dibenzenylazosulfim* (s. d. $C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow N-S\searrow\\ \searrow N=\!=\nearrow\end{matrix}C.C_6H_5$ (B. **25**, 1588), durch Aethylenbromid in *μ-Phenylthiazolin* (s. u.), mit Trimethylenbromid in μ-Phenylpenthiazolin (s. Imidothioaether), mit Aethylendiamin in *Benzenylaethylendiamin* (s. d.) $C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow NH-CH_2\\ \searrow N-CH_2\end{matrix}$ (B. **25**, 2134) übergeführt.

**Thiobenzanilid** $C_6H_5.CSNH.C_6H_5$, F. 98°, gelbe Tafeln oder Prismen. Es bildet sich: 1. aus Benzenylphenylamidin mit $H_2S$ bei 100°, 2. mit $CS_2$ neben Rhodanwasserstoffsäure bei 110° (A. **192**, 29): 3. aus Benzanilidchlorid mit $H_2S$; 4. aus Benzamid mit $P_2S_5$; 5. aus Phenylsenföl, Benzol und Aluminiumchlorid (B. **25**, 3525; J. pr. Chr. [2] **59**, 572); 6. aus Phenylsenföl und Phenylmagnesiumbromid (S. 157) (B. **36**, 587). Durch Erhitzen und durch Oxydation geht es in Benzenylamidothiophenol (S. 217) über.

**15. Imidothioaether aromatischer Carbonsäuren** entstehen in Form der Chlorhydrate aus Nitrilen, Mercaptanen und Salzsäure (vgl. Imidoaether). Als cyclische Imidothioaether der Benzoësäure sind folgende Verbindungen aufzufassen:

$$C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow S-CH_2\\ \searrow N-CH_2\end{matrix} \qquad C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow S-CH_2\\ \searrow N-CH_2\end{matrix}\!\!>CH_2 \qquad C_6H_5C\begin{matrix}\nearrow S[1]\\ \searrow N[2]\end{matrix}\Big\}C_6H_4$$

μ-Phenylthiazolin  μ-Phenylpenthiazolin  μ-Phenylbenzothiazol (s. d.)

**Benzimidothioaethylaether** $C_6H_5.C(NH)S.C_2H_5$, ölförmig, zerfällt leicht in Benzonitril und Mercaptan (A. **197**, 348). Durch Erhitzen der Na-Salze von Xanthogensäuren mit Benzalkylimidchloriden (S. 251) in Benzollösung erhält man die stark roth gefärbten sog. Imidoxanthide: **Benzphenylimidoaethylxanthid** $C_6H_5C(NC_6H_5)SCSOC_2H_5$, F. 98⁰, granatrothe Prismen (B. **35**, 2470). **Benzimidothiophenylaether** $C_6H_5C(NH)SC_6H_5$, F. 48⁰ (B. **36**, 3465).

**16. Amidine** aromatischer Monocarbonsäuren entstehen aus den Nitrilen, Imidoaethern, Imidchloriden und Thioamiden mit Ammoniak und Ammoniakbasen. Den cyclischen Imidoaethern und Imidothioaethern entsprechen die cyclischen Amidine:

$C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup NH-CH_2\\ \diagdown N-CH_2\end{smallmatrix}$    $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup NH-CH_2\\ \diagdown N-CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CH_2$    $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup NH[1]\\ \diagdown N-[2]\end{smallmatrix}\Big\}C_6H_4$

μ-Phenylglyoxalidin   m-Phenyltetrahydropyrimidin   μ-Phenylbenzimidazol (s. d.).

**Benzamidin**[1]), *Benzenylamidin* $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH\end{smallmatrix}$, F. 75 bis 80⁰, entsteht aus seinem Chlorhydrat $C_7H_8N_2.HCl+2H_2O$, glasglänzende Krystalle, F. 72⁰, wasserfrei 169⁰ (A. **265**, 130). Silbersalz $C_6H_5.C(=NAg)NH_2$. — Das Benzamidin ist eine stärkere Basis als Ammoniak. Hydroxylamin führt es unter Austausch der NH-Gruppe gegen die N(OH)-Gruppe in ein Amidoxim über. Diazobenzol gibt mit Benzamidin: *Benzamidindiazobenzol* (s. w. u.); Benzaldehyd: **Benzalbenzamidin**, F. 175⁰ (B. **34**, 3029); Phenylisocyanat: **Benzenyldiphenyldiureïd** $C_6H_5.C(:N.CONHC_6H_5).NHCO.NHC_6H_5$, F. 172⁰; Phenylsenföl: **Benzamidinphenylthioharnstoff** $C_6H_5.C(:NH).NH.CS.NH.C_6H_5$, F. 125⁰; Chlorkohlensäureaether: **Benzamidinurethan** $C_6H_5.C(:NH).NHCO_2C_2H_5$, F. 58⁰, das beim Erhitzen in *Diphenyloxykyanidin* übergeht; Phosgen: **Dibenzamidinharnstoff** $CO(NH.C(:NH).C_6H_5)_2$, F. 289⁰ und *Diphenyloxykyanidin*. — Merkwürdig ist die Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzamidin, bei der die *Benzenyldioxytetrazotsäure* (S. 254) entsteht.

Heteroringbildungen des Benzamidins. Beim Erhitzen für sich geht das Benzamidin in *Kyaphenin* über; durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in *Diphenylmethylkyanidin*, mit Trimethylenbromid in *Trimethylenbenzamidin* oder *μ-Phenyltetrahydropyrimidin*; mit Acetylaceton in *Phenyldimethylpyrimidin*; mit Acetessigester in *Phenylmethyloxypyrimidin*:

$C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH\end{smallmatrix}$ —

| Reagens | Produkt | Name |
|---|---|---|
| Hitze → | $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup N=C\diagup C_6H_5\\ \diagdown N-C\diagdown C_6H_5\end{smallmatrix}$ (Ring über N) | Kyaphenin |
| $(CH_3CO)_2O$ → | $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup N=C\diagup C_6H_5\\ \diagdown N-C\diagdown CH_3\end{smallmatrix}$ (Ring über N) | Diphenylmethylkyanidin (B. **25**, 1624). |
| $BrCH_2CH_2CH_2Br$ → | $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup NH-CH_2\\ \diagdown N-CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CH_2$ | Phenyltetrahydropyrimidin (B. **26**, 2122). |
| $(CH_3CO)_2CH_2$ → | $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup N=C\diagup CH_3\\ \diagdown N-C\diagdown CH_3\end{smallmatrix}$ (Ring über CH) | Phenyldimethylpyrimidin. |
| $CH_2CO_2C_2H_5$ / $COCH_3$ → | $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup N=C\diagup CH_3\\ \diagdown N-C\diagdown OH\end{smallmatrix}$ (Ring über CH) | Phenylmethyloxypyrimidin. |

---

[1]) Die Imidoaether und ihre Derivate, Pinner 1892, S. 152 u. a. m.

Ausser dem Benzamidin sind eine ganze Anzahl anderer aromatischer Amidine bekannt, auch zahlreiche Alkyl-, Phenyl- und Benzylsubstitutionsproducte der einfachen Amidine. Wie aus der Beschreibung des Benzamidins hervorgeht, sind die Amidine ungemein reactionsfähige Verbindungen, deren Untersuchung die Chemie der Stickstoffkohlenstoff-Ringsysteme wesentlich fördert. **Phenylbenzamidin** $C_6H_5C(NH)NHC_6H_5$, F. 114⁰, entsteht durch Einwirkung von Na auf ein Gemisch von Benzonitril und Anilin (J. pr. Ch. [2] **67**, 45). Ueber die Acidylirung des Phenylbenzamidins und die dabei auftretenden Umlagerungen s. C. **1903**, II, 830. **Diphenylbenzamidin** $C_6H_5C(NC_6H_5)NHC_6H_5$, F. **144⁰**, ist ein Chromogen, indem es durch Einführung von Amidogruppen *gelbe Farbstoffe* liefert (C. 1898 II, 1049).

**17. Dioxytetrazotsäuren.** Die freie **Benzenyldioxytetrazotsäure** $C_6H_5.C\lt{}^{N=N.OH}_{N_NO}$ (?) ist nicht bekannt, ihr Benzamidinsalz, F. 1..⁰, bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzamidin. Durch Reduction mit Natriumamalgam entstehen aus dem benzenyldioxytetrazotsauren Kalium: **Benzenyloxytetrazotsäure** $C_7H_6N_4O + H_2O$, F. **175⁰** unter Verpuffung und **Benzenyltetrazotsäure** (Lossen A. **263**, 73; **265**, 129), Körper, welche zu der Gruppe der heterocyclischen *Tetrazole* oder *Pyrrotriazole* gehören.

**18. Hydrazidine oder Amidrazone** aromatischer Monocarbonsäuren. Im Anschluss an das Phenylhydrazin waren einige Vertreter der aliphatischen Phenylhydrazidine zu besprechen. Die einfachen aromatischen Hydrazidine entstehen durch Einwirkung von Hydrazin auf Imidoaether. Am eingehendsten untersucht ist das

**Benzenylhydrazidin** $C_6H_5.C\lt{}^{NH.NH_2}_{NH}$ oder $C_6H_5.C\lt{}^{N.NH_2}_{NH_2}$, eine ... in reinem Zustand aus den Salzen abgeschiedene Verbindung. Seine Benzoylverbindung $C_6H_5C(:NH)NH.NH.COC_6H_5$ schmilzt bei 188⁰, spaltet langsam schon bei 120⁰ Wasser ab, um in c-*Diphenyltriazol* überzugehen, während sie mit salpetriger Säure, *Dibenzenylisazoxim* oder *Diphenylfuro*-(bb₁)-*diazol* (s. d.) bildet.

Neben dem Benzenylhydrazidin bildet sich bei der Einwirkung von Hydrazin auf Benzimidoaether: **Dibenzenylhydrazidin** $C_6H_5.C(:NH).NH.NH(NH:)C.C_6H_5$ oder $C_6H_5C(NH_2):N_N:(NH_2)C.C_6H_5$, F. **202⁰** und *Diphenyldihydrotetrazin* (s. d.). Mit salpetriger Säure geht das Benzenylhydrazidin in *Phenyltetrazotsäure* (s. d.) über.

$C_6H_5.C\lt{}^{OC_2H_5}_{NH}$ —($NH_2NH_2$)→
- → $C_6H_5.C\lt{}^{NH.NH_2}_{NH}$ Benzenylhydrazidin
- → $C_6H_5.C\lt{}^{NH_2}_{N}$—${}^{NH_2}_{N}\gt C.C_6H_5$ Dibenzenylhydrazidin
- → $C_6H_5.C\lt{}^{NH-NH}_{N-\;-N}\gt C.C_6H_5$ Diphenyldihydrotetrazin

$C_6H_5.C\lt{}^{N.NH_2}_{NH_2}$ —(NOOH)→ $C_6H_5.C\lt{}^{N-NH}_{N=N}$ c-Phenyltetrazotsäure

$C_6H_5.C\lt{}^{N\text{—}NH}_{NH_2\;CO.C_6H_5}$
- —(Hitze)→ $C_6H_5.C\lt{}^{NH-N}_{N-\;-}\gt C.C_6H_5$ c-Diphenyltriazol
- —(NOOH)→ $C_6H_5.C\lt{}^{N-N}_{-O-}\gt C.C_6H_5$ Dibenzenylisazoxim Diphenylfuro(bb₁)diazol

Das Diphenyldihydrotetrazin lagert sich mit Säuren leicht in *Isodiphenyldihydrotetrazin* um; an der Luft oxydirt es sich zu *Diphenyltetrazin* (Pinner B. **27**, 3273; **28**, 465; A. **297**, 221; **298**, 1):

$C_6H_5.C\lessgtr^{NH-N}_{N-NH}\gg C.C_6H_5 \leftarrow C_6H_5.C\lessgtr^{NH-NH}_{N\text{——}N}\gg C.C_6H_5 \xrightarrow{O} C_6H_5C\lessgtr^{N=N}_{N-N}\gg C.C_6H_5$

**19. Nitrazone; Nitrosazone** oder **Phenylazoxime:** Diese Abkömmlinge der Benzoësäuren werden nach denselben Methoden wie die entsprechenden Fettsäurederivate (S. 151) gewonnen:

**Benzenylnitrazon,** *Phenylnitroformaldehydrazon* $C_6H_5C\lessgtr^{NO_2}_{NNHC_6H_5}$ bez. $C_6H_5C\lessgtr^{NOOH}_{N:NC_6H_5}$, F. 102°, bildet sich aus Phenylnitromethan oder auch aus Nitromethan selber durch Einwirkung von Diazobenzol. Am besten erhält man es aus Benzaldehydphenylhydrazon mit Amylnitrit; dabei entsteht als Zwischenproduct Benzenylnitrosazon $C_6H_5C(NO):NNHC_6H_5$ bez. dessen stabileres Umlagerungsproduct

**Phenylazobenzaldoxim** $C_6H_5C\lessgtr^{NOH}_{N:NC_6H_5}$, F. 135°; man erhält letzteres aus Benzaldehydphenylhydrazon mit Amylnitrit und Pyridin. Aus Phenylnitroformaldehydrazon entsteht durch Reduction mit Schwefelammon zunächst **Phenylhydrazobenzaldoxim** $C_6H_5C(NOH)NHNHC_6H_5$, das durch Eisenchlorid zu Phenylazobenzaldoxim oxydirt wird; der Methylester des Phenylnitroformaldehydrazons $C_6H_5C(NOOCH_3):NNHC_6H_5$, F. 92°, zerfällt beim Kochen mit Alkohol in Formaldehyd und Phenylazobenzaldoxim (B. **34**, 2019; **35**, 1091; **36**, 62, 90). m-**Nitrobenzenylnitrosazon** $NO_2C_6H_4C(NO):NNHC_6H_5$, F. 98° u. Z., wird durch Natriumaethylat oder Pyridin in **Phenylazo-m-nitrobenzaldoxim** $NO_2C_6H_4C(NOH).N:NC_6H_5$, F. 183° u. Z., umgelagert. Die Nitrosazone verlieren leicht, schon beim Kochen mit Aether, Stickoxyd und die Reste gehen verschiedene Kondensationen ein (B. **36**, 92).

**20. Formazylverbindungen** aromatischer Monocarbonsäuren (vgl. S. 152). **Formazylbenzol** $C_6H_5C\lessgtr^{N=N.C_6H_5}_{N-NHC_6H_5}$, F. 173°, bildet rothe Blättchen mit grünlichem Metallglanz. Es entsteht 1. aus Benzaldehydphenylhydrazon mit Diazobenzol in alkalischer Lösung (B. **27**, 1690); 2. aus Benzenylamidoxim (S. 257) und Phenylhydrazin (B. **27**, 160); 3. aus Benzphenylhydrazidimidchlorid (S. 252) mit Phenylhydrazin. Die Heteroringbildungen von Formazylverbindungen wurden früher bereits erwähnt, vgl. S. 153. Formazylbenzol gibt mit Schwefelsäure in Eisessig *Phenphenyltriazin* (s. d.), durch Oxydation *Triphenyltetrazoliumhydroxyd:*

$C_6H_5.C\lessgtr^{N=N.C_6H_5}_{N-NHC_6H_5} \xrightarrow{-C_6H_5NH_2} C_6H_5C\lessgtr^{N=N-[1]}_{N\text{——}[2]}\}C_6H_4$ Phenphenyltriazin

$C_6H_5.C\lessgtr^{N=N.C_6H_5}_{N-NHC_6H_5} \xrightarrow{+O} C_6H_5C\lessgtr^{N=N(OH)C_6H_5}_{N-NC_6H_5}$ Triphenyltetrazoliumhydroxyd.

**Guanazylbenzol** $C_6H_5C\lessgtr^{N.NHC(NH_2):NH}_{N:NC_6H_5}$, orangegelbe Prismen, F. 199°, entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Benzalamidoguanidin, das Condensationsproduct von Benzaldehyd und Amidoguanidin (s. Bd. I). Durch Oxydation mit Salpetersäure liefert das Guanazylbenzol: *Diphenyltetrazol* (B. **30**, 444; **31**, 2353).

**21. Hydroxamsäuren, ihre Aether und Ester.** Bei dem Benzamid wurden die beiden Structurformeln erwähnt, die für das Benzamid theoretisch möglich sind: die *Benzamid*formel und die *Benzimido*säureformel. Denkt man sich in diesen Formeln ein Wasserstoffatom am Stickstoff durch die Hydro-

xylgruppe ersetzt, so erhält man die beiden für eine Hydroxamsäure theoretisch möglichen Formeln:

$C_6H_5.C{<}^{NH_2}_{O}$ oder $C_6H_5C{<}^{NH}_{OH}$; $C_6H_5C{<}^{NHOH}_{O}$ oder $C_6H_5C{<}^{NOH}_{OH}$

Benzamid Benzhydroxamsäure.

Für die Carbonsäureamide zieht man die Amidformel vor, von der Imidosäureformel leiten sich die Imidoaether ab. Für die Benzhydroxamsäure hält man die Oximidosäureformel für wahrscheinlicher. Den Imidchloriden entsprechen *Hydroximsäurechloride*, den Amidinen entsprechen *Amidoxime* oder *Hydroxamoxime* oder *Oxyamidoxime*.

Während die freie Benzhydroxamsäure und ihre Homologen nur in einer Form bekannt geworden sind, treten manche aetherartige Abkömmlinge der Hydroxamsäuren »in mehreren gleich zusammengesetzten Modificationen auf, »deren nachgewiesene Verschiedenheit sich bislang nicht in befriedigender Weise als Structurverschiedenheit deuten liess« (W. Lossen, A. **281**, 169). Wie die Isomerie der Oxime hat man auch die Isomerieerscheinungen der Benzhydroxamsäureaether auf Stickstoffstereochemie zurückgeführt, also α- und β-Aethylbenzhydroxamsäuren durch folgende Raumformeln voneinander unterschieden (Werner, B. **25**, 33):

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_5.C—OC_2H_5$<br>HON | Aethylsynbenz-<br>hydroxamsäure (α) | $C_6H_5.C—OC_2H_5$<br>N.OH | Aethylantibenz-<br>hydroxamsäure (β) |

Die krystallographische Untersuchung ergab, dass manche Klassen aetherartiger Derivate des Hydroxylamins in polymorphen Modificationen auftreten.

**Benzhydroxamsäure** $C_6H_5.C(:NOH).OH$, F. 124°, und **Dibenzhydroxamsäure** oder **Benzhydroxamsäurebenzoylester** $C_6H_5C(:NOCOC_6H_5)OH$ F. 161°, entstehen durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydroxylamin. Die Benzhydroxamsäure entsteht auch durch Oxydation von Benzaldoxim mit Caro'schem Reagens, aus Phenylnitromethan $C_6H_5CH_2NO_2$ (S. 215) durch Isomerisation mittelst Alkali, aus Benzaldehyd durch Umsetzung mit Benzolsulfhydroxamsäure (S. 160) oder mit Nitrohydroxylaminsäure (B. **34**, 2023; **35**, 51; C. 1901 II, 99, 770). Lässt man auf Benzhydroximsäurechlorid (s. o.) Silberbenzoat einwirken, so entsteht zunächst ein Isomeres der Dibenzhydroxamsäure, F. 95°, das sich leicht spontan in das höher schmelzende Isomere umlagert, nebenbei unter Abspaltung von Benzoësäure eine gewisse Menge *Benzdioximhyperoxyd* $C_6H_5C:NO.ON:CC_6H_5$ bildend. Einige substituirte Benzhydroximsäurechloride liefern nur die entsprechenden Benzildioximhyperoxyde (B. **27**, 1654). Das Kaliumsalz der Dibenzhydroxamsäure wird durch Wasser, besonders beim Erhitzen, nach vorhergehender Umlagerung zersetzt in benzoësaures Kalium, s-*Diphenylharnstoff* und $CO_2$:

$$2C_6H_5C(:NOCOC_6H_5).OK + H_2O = 2C_6H_5COOK + CO(NHC_6H_5)_2 + CO_2$$

Aehnlich verhalten sich auch andere Acidylderivate der Benzhydroxamsäure: sie geben beim Erwärmen mit Ammoniak *Monophenylharnstoff*, mit Alkohol *Phenylurethan* (A. **309**, 189). Die dabei anzunehmende Umlagerung erinnert an die der Ketoxime (Beckmann S. 233), der Bromamide von Carbonsäuren (Hofmann) und der Säureazide (Curtius S. 233). Da sich der s-Diphenylharnstoff mit Salzsäure in Anilin und $CO_2$ spalten lässt, so ist man im Stande mit Hilfe dieser, der Verallgemeinerung fähigen Reactionen die Benzoësäure in Anilin umzuwandeln, die $CO_2H$-Gruppe durch die $NH_2$-Gruppe zu ersetzen (A. **175**, 313).

Auch die Alkylaether der Dibenzhydroxamsäure sind in zwei Modificationen bekannt: $\alpha$-(syn)-**Methylaether**, F. 53$^0$, $\beta$-(anti)-**Methylaether**, F. 55$^0$; $\alpha$-(syn)-**Aethylaether**, F. 58$^0$, $\beta$-(anti)-**Aethylaether**, F. 63$^0$ (A. **205**, 281; **281**, 235). Die $\alpha$-Verbindungen entstehen aus dem Silbersalz der Dibenzhydroxamsäure durch Jodalkyle, die $\beta$-Verbindungen aus den Alkylhydroximsäuren mit Benzoylchlorid und Alkalilauge.

**Benzhydroximsäurealkylaether** oder **Alkylbenzhydroximsäuren** $C_6H_5C(:NOH)OR'$ entstehen aus Benzimidoaethern und Hydroxylaminchlorhydrat, aus Dibenzhydroxamsäurealkylaethern durch Spaltung (A. **252**, 211). Sie treten in zwei Modificationen auf, welche dadurch unterschieden werden können, dass die $\alpha$- oder Syn-Formen mit $PCl_5$ durch Beckmann'sche Umlagerung Phenylcarbaminsäureaether oder deren Umwandlungsproducte liefern:

$$\begin{matrix} C_6H_5COCH_3 \\ HO\ddot{N} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} OCOCH_3 \\ C_6H_5\dot{N}H \end{matrix},$$

während die $\beta$- oder Anti-Formen mit $PCl_5$ Phosphorsäureaether der Alkylbenzhydroximsäuren geben (B **29**, 1146). $\alpha$-(syn)-**Methylaether**, F. **64**$^0$, geht leicht in eine physikalisch isomere, gleichfalls der Syn-Form angehörige Modification, F. **101**$^0$, über (vgl. B. **29**, 1150), $\beta$-(anti)-**Methylaether**, F. **44**$^0$; $\alpha$-(syn)-**Aethylaether**, F. 53$^0$; $\beta$-(anti)-**Aethylaether**, F. 68$^0$. — Von den Alkylbenzhydroximsäuren leiten sich wiederum Alkyl- und Acidylaether ab.

**Tribenzoylhydroxylamin** $C_6H_5.C(:NOCOC_6H_5)O.COC_6H_5$, entsteht in drei Modificationen bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydroxylaminchlorhydrate: $\alpha$-Modification, F. 100$^0$; $\beta$-Modification, F. 141$^0$; $\gamma$-Modification, F. 112$^0$. Mit Salzsäure gehen die $\alpha$- und $\gamma$-Modification in die $\beta$-Modification über (A. **281**, 276).

**22. Benzhydroximsäurehaloïde.** Es sind sowohl die freien Chloride, als auch Aether der Fluoride, Chloride und Bromide bekannt. Die freien Chloride entstehen aus den entsprechenden Benzaldoximen durch Behandlung mit Chlor in Chloroformlösung. Die Aether entstehen aus den Amidoximaethern durch Behandlung mit Halogenwasserstoffsäuren und Alkalinitrit, sowie aus den Hydroxamsäurealkylaethern durch $PCl_5$ (A. **252**, 217). Die Hydroximsäurechloride liefern mit Ammoniak *Amidoxime*, mit Hydroxylamin *Hydroxamoxime*, beim Erhitzen für sich werden sie zersetzt unter Bildung von *Azoximen* (s. d.) und Nitrilen. Umsetzung mit Silbersalzen s. S. 256 (B. **32**, 1975).

**Benzhydroximsäurechlorid** $C_6H_5C(:NOH)Cl$, F. 48$^0$, aus Benzaldoxim; **Benzenylmethoximchlorid** $C_6H_5.C(:NOCH_3)Cl$, Kp. 225$^0$. **Benzenylaethoximbromid** $C_6H_5.C(:NOC_2H_5)Br$, Kp. 239$^0$ (B. **24**, 3454).

**Benzenylhydroxylaminessigsäure** $C_6H_5.C(:NOCH_2CO_2H).OH$, F. 135$^0$ bis 138$^0$, entsteht mit Kalilauge aus **Benzenylnitroximessigsäure** $C_6H_5.C(:NO.CH_2CO_2H)ONO$, F. 95$^0$, dem Einwirkungsproduct von Schwefelsäure und Kaliumnitrit auf Benzenylamidoximessigsäure (s. u.). **Benzenylfluor-, -chlor-, -bromoximessigsäure** schmelzen alle drei bei 135$^0$; sie entstehen aus Benzenylamidoximessigsäure mit Halogenwasserstoffsäuren und Kaliumnitrit (B. **26**, 1570).

**23. Amidoxime** entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Thioamide (S. 252), Nitrile (S. 250), Imidoaether (S. 252), Amidine (S. 253) und aus den Hydroximsäurechloriden mit Ammoniak. Durch Eisenchlorid werden die Amidoxime in alkoholischer Lösung tiefroth gefärbt.

**Benzenylamidoxim,** *Benzhydroxamsäureamid* $C_6H_5C(:NOH)NH_2$, F. 79$^0$. Mit Chloroform und Kalilauge gibt es die Isonitrilreaction. Salpetrige Säure führt es in Benzamid über. Es verbindet sich mit Säuren und Aetzalkalien zu Salzen, wie $C_6H_5.C(:NOH).NH_2HCl$ und $C_6H_5.C(.NH_2):NOK$, von denen die

letzteren mit Alkyljodiden die Aether liefern. Methylaether $C_6H_5C(NH_2):NOCH_3$, F. 57⁰, Aethylaether, F. 67⁰ (A. **281**, 280).

**Acetylbenzenylamidoxim** $C_6H_5.C(:NOCOCH_3).NH_2$, F. 160 (B. **18**, 102). **Benzenyloximidokohlensäureester** $C_6H_5C(.NH_2):NOCO_2C_2H_5$, F. 127⁰. **Benzenyloximidoglycolsäure** $C_6H_5.C(.NH_2):NO.CH_2CO_2H$, F. 123⁰, **Benzenylamidoximbuttersäure** $C_6H_5C(NH_2):NOCH(C_2H_5)COOH$, F. 82⁰ (B. **29**, 285).

Heteroringbildungen der Amidoxime. 1. Die Amidoxime condensiren sich mit Aldehyden der Fettreihe zu *Hydrazoximen*. Die oben angeführten Säureabkömmlinge der Amidoxime spalten beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Wasser oder Alkokol ab und geben *Azoxime*:

$C_6H_5.C{<}^{NH_2}_{NOH} \xrightarrow[-H_2O]{+CH_3CHO} C_6H_5.C{<}^{NH—}_{N—O}{>}CHCH_3$ Benzenylhydrazoxim-aethyliden

$C_6H_5.C{<}^{NH_2}_{N.O\,CO.CH_3} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5.C{<}^{N\!=\!=}_{N—O}{>}C.CH_3$ Aethenylbenzenylazoxim

$C_6H_5.C{<}^{NH_2}_{N.O.CH_2CO_2H} \xrightarrow{-C_2H_5OH} C_6H_5.C{<}^{NH—}_{N—O}{>}CO$ Carbonylbenzenylazoxim

$C_6H_5\,C{<}^{NH_2}_{N.O.CH_2CO_2H} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5.C{<}^{NH—CO}_{N—O—}{>}CH_2$ Benzenylamidoximglycolsreesoanhydrid

Von den Amidoximen sind die Oxyamidine zu unterscheiden. den Grundformen mit jenen tautomer sind: $—C{<}^{NOH}_{NH_2}$ und $—C{<}^{NHOH}_{NH}$. Oxyamidine entstehen aus Imidchloriden mit β-Arylhydroxylaminen (B. **34**, 2809; **36**, 18): **Benzenylphenyl-p-tolyloxyamidin** $C_6H_5C(NC_6H_5)N(C_7H_7)OH$, F. 1?? und **Benzenyl-p-tolylphenyloxyamidin** $C_6H_5C(NC_7H_7)N(C_6H_5)OH$, F. 191⁰ gehen bei der Reduction mit schwefliger Säure in dasselbe Phenyltolylbenzamidin über.

**24. Hydroxamoxime** (vgl. S. 218); **Benzhydroxamoxim**, *Benzenyloxyamidoxim* $C_6H_5C(NOH)NHOH$, F. 115⁰ u. Z., entsteht aus Benzhydroxamsäurechlorid mit Hydroxylamin; liefert ein rothbraunes Kupfersalz $(C_7H_7N_2O_2)_2Cu$ (B. **31**, 2126).

## Derivate der Orthobenzoësäure:

**25. Orthobenzoësäureaethylester**, *Aethylorthobenzoat*, $C_6H_5C(OC_2H_5)_3$, Kp. 220—225⁰, aus Phenylchloroform und Natriumaethylat.

**26. Benzotrichlorid**, *Phenylchloroform*, *Benzoësäuretrichlorid*, *Benzotrichlorid* $C_6H_5.CCl_3$, F. —22,5⁰ (B. **26**, 1053), Kp. 213⁰, $D_{14}$ 1,38, ist isomer mit den Chlorbenzalchloriden, Dichlorbenzylchloriden und den Trichlortoluolen. Das Phenylchloroform steht zur Benzoësäure in einem ähnlichen Verhältniss wie das Methylchloroform zur Essigsäure. Es entsteht 1. beim Einleiten von Chlor in kochendes Toluol, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfindet (A. **146**, 330) 2. aus Benzylchlorid mit Phosphorpentachlorid (A. **139**, 326). Durch Erhitzen mit Wasser auf 100⁰ geht es in Benzoësäure, durch Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure in Benzoylchlorid und Benzoësäureanhydrid über. Es lässt sich leicht mit Anilinen und Phenolen zu Triphenylmethanabkömmlingen condensiren (B. **15**, 232; A. **217**, 223). **Benzotrifluorid**, $C_6H_5CFl_3$, Kp. 103⁰, entsteht neben **Difluorchlortoluol** $C_6H_5CClFl_2$, Kp. 143⁰, aus Benzotrichlorid und Antimontrifluorid (C. 1898 II, 26).

**27. Orthobenzoësäurepiperidid** $C_6H_5C(N.C_5H_{10})_3$, F. 80⁰, aus Benzotrichlorid und Piperidin in der Wärme.

Zu den Derivaten der Orthobenzoësäure gehören auch die Benzamidhalogenide (S. 251).

## Substituirte aromatische Monocarbonsäuren.

Von den substituirten aromatischen Monocarbonsäuren werden nur diejenigen im Anschluss an die Monocarbonsäuren abgehandelt, bei denen eine Substitution der am Benzolrest stehenden Wasserstoffatome stattgefunden hat. Einige Orthosubstitutionsproducte zeigen die Fähigkeit, unter Abspaltung von Wasser innere Anhydride, heterocyclische Verbindungen zu bilden.

Ueber das Verhalten der 2,6-substituirten Carbonsäuren bei der Esterification mit Alkohol und Salzsäure s. S. 244.

**1. Halogenbenzoësäuren** entstehen: 1. Durch Substitution der Benzoësäuren oder Nitrile, wobei das erste substituirende Halogenatom vorzugsweise in Metastellung zur Carboxylgruppe tritt (S. 69). 2. Aus m- und p-halogensubstituirten Toluolen und höheren Homologen durch Oxydation mit Chromsäure, aus den o-halogensubstituirten Kohlenwasserstoffen durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Kaliumpermanganat. Im Thierorganismus werden die Halogentoluole in die entsprechenden halogensubstituirten Hippursäuren (S. 247) umgewandelt (C. 1903 I, 411). 3. Aus den Amidosäuren a) mittelst der Diazosulfate oder b) der Diazoamidocarbonsäuren; beide Körperklassen geben durch Kochen mit Halogenwasserstoffen: Halogencarbonsäuren. So werden aus den Diazoamidobenzoësäuren die Fluorbenzoësäuren erhalten (B. 15, 1197).

4. Aus Oxysäuren mit Phosphorpentachlorid (vgl. Salicylsäure). 5. Kernsynthetisch aus Halogennitrobenzolen mit Cyankalium und Alkohol bei 200—230°. Bei dieser Reaction verdrängt die Cyangruppe die Nitrogruppe, nimmt aber nicht dieselbe Stellung am Benzolrest ein (B. 8, 1418). Das Nitril geht bei der Reactionstemperatur in die Säure über. Aus m-Chlornitrobenzol entsteht o-Chlorbenzoësäure, aus p-Chlornitrobenzol m-Chlorbenzoësäure. 6. Aus den Halogenanilinen durch die Diazoverbindungen u. s. w.

Eigenschaften und Verhalten. Aus der nachfolgenden Zusammenstellung der Schmelzpunkte der monohalogensubstituirten Benzoësäuren ist ersichtlich, dass die Orthoderivate am niedrigsten, die Paraderivate am höchsten schmelzen. Der Schmelzpunkt steigt mit dem Atomgewicht des substituirenden Halogens. Die Orthoderivate sind in Wasser ziemlich leicht löslich und bilden leicht lösliche Baryumsalze, mit deren Hilfe sie von den Meta- und Paraisomeren unschwer zu trennen sind. Mit Kali verschmolzen geben die Halogenbenzoësäuren die entsprechenden Oxybenzoësäuren. Mit $NH_3$ oder Aminen und Kupfer setzt sich die o-Chlorbenzoësäure zu Anthranilsäure und n-Alkylanthranilsäuren (S. 262, 265 u. C 1903 II, 1099) um.

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Fluorbenzoësäure:** | o-: F. 118°; | m-: F. 124°; | p-: F. 181°. |
| **Chlorbenzoësäure:** | o-: » 137°; | m-: » 153°; | p-: » 240°. |
| **Brombenzoësäure:** | o-: » 147°; | m-: » 155°; | p-: » 251°. |
| **Jodbenzoësäure:** | o-: » 162°; | m-: » 187°; | p-: » 265°. |

Zahlreiche Polychlor- und Polybrombenzoësäuren sind bekannt. Man kann die fünf Wasserstoffatome des Phenyls der Benzoësäure durch Chlor oder Brom ersetzen.

**2. Jodoso- und Jodobenzoësäuren** (S. 58). Durch Chloriren der drei Jodbenzoësäuren in Chloroform entstehen die drei Jodidchloridbenzoësäuren, aus diesen mit Natronlauge die Jodobenzoësäuren (B. **27**, 2326). **o-Jodosobenzoësäure** $C_6H_4(JO)CO_2H$, atlasglänzende Blättchen, verpufft bei 244⁰; sie entsteht auch aus o-Jodbenzoësäure durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure (B. **28**, 83) und neben der bei 230⁰ heftig explodirenden **o-Jodobenzoësäure** $C_6H_4(JO_2)CO_2H$ durch Oxydation von o-Jodbenzoësäure mit Kaliumpermanganat. Für die o-Jodosobenzoësäure hat man auch die Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]J(OH)\\ [2]CO\end{matrix}\right\rangle O$ in Betracht gezogen, da sie wie die Laevulinsäure mit Essigsäureanhydrid erhitzt, ein Acetylderivat gibt: **Acetjodosobenzoësäure** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]J(OCOCH_3)\\ [2]CO\end{matrix}\right\rangle O$, F. 166⁰ (B. **26**, 1364).

**3. Nitromonocarbonsäuren.** Man hat nicht mehr als drei Nitrogruppen in den Benzolrest einer aromatischen Carbonsäure einführen können.

**Nitrobenzoësäuren.** 1. Beim Nitriren der Benzoësäure entsteht hauptsächlich m-Nitrobenzoësäure, daneben in geringerer Menge o-Nitrobenzoësäure und p-Nitrobenzoësäure (A. **193**, 202; Z. physik. Chem. **31**, 79).

2. Durch Oxydation der drei Nitrotoluole, des o-Nitrotoluols mit Kaliumpermanganat (B. **12**, 443), des m- und p-Nitrotoluols mit Chromsäuremischung (A. **155**, 25). o- und p-Nitrobenzoësäuren entstehen auch durch Oxydation von o- und p-Nitrobenzylchlorid mit $MnO_4K$ (B. **17**, 385) und von o- und p-Nitrozimmtsäure. 3. Aus den drei isomeren Nitranilinen durch Ueberführung in drei Nitrobenzonitrile (B. **28**, 150); Constitution s. S. 31, 119. Durch Nitriren mit Benzonitril entsteht fast nur m-Nitrobenzonitril: o-Nitrobenzonitril ist aus o-Nitranilin gewonnen worden (B. **28**, 151). Durch Verseifen mit Natronlauge geben die Nitronitrile die Nitrosäuren:

| | |
|---|---|
| o-**Nitrobenzoësäure**, F. 147⁰; | o-**Nitrobenzonitril**, F. 109⁰. |
| m-**Nitrobenzoësäure**, F. 141⁰; | m-**Nitrobenzonitril**, F. 116⁰. |
| p-**Nitrobenzoësäure**, F. 238⁰; | p-**Nitrobenzonitril**, F. 147⁰. |

Die o-Nitrobenzoësäure (o-Nitrobenzoylchlorid, F. 25⁰, s. C. 1901 I, 1227), schmeckt süss und löst sich in 164 Th Wasser (16⁰); sie gibt beim Nitriren die 2,6-, 2,5-, 2,4-Dinitrobenzoësäure und Styphninsäure (S. 193). Die m-Nitrobenzoësäure löst sich in 425 Th. Wasser (16⁰). Ihr Baryumsalz ist sehr schwer löslich. Beim Nitriren geht sie in 2,5-Dinitrobenzoësäure über. Die p-Nitrobenzoësäure (Chlorid, F. 75⁰, Anhydrid F. 190⁰ s. A. **314**, 305), auch *Nitrodracylsäure* genannt, da sie durch Einwirkung von Salpetersäure auf Drachenblut entsteht (A. **48**, 344), ist sehr schwer löslich in Wasser. Beim Nitriren geht sie in 2,4- und 3,4-Dinitrobenzoësäure über. Durch Electrolyse ihrer warmen Lösung in Vitriolöl entsteht *p-Amidophenolsulfosäure* (B. **28**, R. 378; vgl. auch B. **28**, R. 126). 2,4-, 3,4-Dinitro- und 2,4,6-Trinitrobenzoësäure werden durch Oxydation der entsprechenden Nitrotoluole (S. 68) erhalten. Die Dinitrotoluole werden mit Chromsäuregemisch (B. **27**, 2209) oder Kaliumpermanganat, das Trinitrotoluol mit Salpeter-Schwefelsäure bei 150—200⁰ oxydirt.

2,4-**Dinitrobenzoësäure**, F. 179⁰; 2,5-Säure, F. 177⁰; 2,6-Säure, F. 202⁰; 3,4-Säure, F. 165⁰; 3,5- oder *gewöhnliche* Dinitrobenzoësäure, F. 204⁰. 2,4,6-Tri-

**nitrobenzoësäure** $(NO_2)_3C_6H_2CO_2H$ schmilzt bei 210⁰ unter Abspaltung von $CO_2$ (B. **27**, 3154; **28**, 2564, 3065; R. 125; C. 1899 II, 98).

**Nitrohalogenbenzoësäuren** (C. 1901 II, 287; 1902 II, 581). o,o-**Fluornitrobenzoësäure** $C_6H_3Fl(NO_2)COOH$, F. 127⁰, durch Oxydation von Fluornitrotoluol gewonnen, lässt sich im Gegensatz zu den anderen o,o-disubstituirten Benzoësäuren ziemlich leicht esterificiren (vgl. S. 244 und B. **29**, 842). 1,4,6-**Mononitrochlorbenzoësäure**, F. 165⁰, und zwei **Dinitrochlorbenzoësäuren**, F. 238⁰ und 200⁰, entstehen beim Nitriren von o-Chlorbenzoësäure (C. 1900 I, 742). Beim Nitriren der m-Brombenzoësäure entstehen zwei o-Nitrosäuren, die beide durch Reduction Anthranilsäure geben: 3-**Brom-2-nitrobenzoësäure**, F. 250⁰, und 3-**Brom-6-nitrobenzoësäure**, F. 139⁰ (vgl. Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols S. 26). In den Nitrohalogenbenzoësäuren ist das Halogen wie in den Nitrohalogenbenzolen reactionsfähig (B. **22**, 3282).

**Nitrophenylessigsäuren** $NO_2C_6H_4CH_2CO_2H$ entstehen durch Verseifen mit Alkalilauge aus den Nitrobenzylcyaniden, den Einwirkungsproducten von Cyankalium auf die Nitrobenzylchloride (S. 219) (B. **16**, 2064; **19**, 2635) Durch Nitriren von Phenylessigsäure entsteht hauptsächlich die p-Nitro- neben wenig der o-Nitrosäure und o,p-**Dinitrophenylessigsäure**, F. 166⁰.

o-, m-, p-**Nitrophenylessigsäure**, F. 141⁰, 120⁰, 152⁰.
o-, m-, p-**Nitrobenzylcyanide**, » 84⁰, 61⁰, 116⁰.

**Nitrohydrozimmtsäuren** $NO_2C_6H_4CH_2.CH_2CO_2H$. Beim Nitriren von Hydrozimmtsäure bilden sich ebenfalls die p-Nitro- und die o-Nitrosäure, aus beiden die o,p-Dinitrosäure. Die o-Nitrosäure wird auch aus der o-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure, dem ersten Reductionsproduct der o,p-Dinitrosäure, sowie aus o-Nitrobenzylmalonsäureester (s. d.), die m-Nitrosäure aus der p-Acetamido-m-nitrohydrozimmtsäure bereitet (B. **15**, 846; **29**, 635; vgl. auch m-Nitrotoluol S. 68).

o-, m-, p-**Nitrohydrozimmtsäure**, F. 115⁰, 118⁰, 163⁰.
o,p-**Dinitrohydrozimmtsäure**, » 123⁰ (B. **18**, 1680).

o- und p-**Nitrohydratropasäure** $NO_2C_6H_4CH(CH_3).CO_2H$, F. 110⁰ und 87⁰, entstehen beim Eintragen von Hydratropasäure in stark abgekühlte, rauchende Salpetersäure (A. **227**, 262).

**4. Nitrosomonocarbonsäuren.** o-**Nitrosobenzoësäure** $C_6H_4[1]NO[2]COOH$, F. 210⁰ u. Z., farblose Krystalle, in Lösung grün, bildet sich aus Anthranilsäure durch Oxydation mit Sulfomonopersäure (B. **36**, 3651) und aus o-Nitrobenzaldehyd $C_6H_4[1]NO_2[2]COH$ (S. 228) durch Umlagerung bei Belichtung in indifferenten Lösungsmitteln; in alkoholischen Lösungen entstehen die Ester: Methylester, F. 153⁰, Aethylester, F. 121⁰ (B. **34**, 2040). o-Nitrobenzylidenanilin $C_6H_4[1]NO_2[2]CH:NC_6H_5$ gibt im Licht o-Nitrosobenzanilid $C_6H_4(NO)CONHC_6H_5$ (B. **35**, 2715; **36**, 4373). o-Nitrosobenzoësäure entsteht auch aus Phenyloxyindol (s. d.) durch Oxydation. 4-**Nitro-** und 2,4-**Dinitro-o-nitrosobenzoësäure** sind Umwandlungsproducte des 2,4-Dinitro- und 2,4,6-Trinitrobenzaldehyds im Licht (S. 229). Ester der o-, m- und p-**Nitrosobenzoësäure** werden auch durch Oxydation der entsprechenden Hydroxylaminobenzoësäureester gewonnen, die aus den Nitrobenzoësäureestern durch Reduction entstehen. o-**Hydroxylaminobenzoësäureaethylester** $C_6H_4[2]NHOH[1]CO_2C_2H_5$, F. 78⁰ (B. **36**, 2700).

## 5. Aromatische Amidomonocarbonsäuren.

Die aromatischen Amidomonocarbonsäuren entstehen durch Reduction der aromatischen Nitromonocarbonsäuren. Aehn-

lich dem Glycocoll bilden sie mit Alkalien und Mineralsäuren Salze, aber nicht mit Essigsäure, durch welche sie daher aus ihren Alkalisalzen gefällt werden. Wie das Glycocoll kann man die Monamidobenzoësäuren als cyclische Ammoniumsalze auffassen (s. Bd. I). Die Wasserstoffatome der Amidogruppe sind durch Alkyl- und Acidylreste ersetzbar. Dimethylamidosäuren sind aus Dimethylanilinen, Phosgen und Aluminiumchlorid darstellbar. Acetamidobenzoësäuren gewinnt man durch Oxydation von Acettoluidinen.

Die o-Amidosäuren, von denen die o-Amidobenzoësäure und die o-Amidophenylessigsäure zu dem Indigo, die o-Amidohydrozimmtsäure zu dem Chinolin in naher Beziehung stehen, geben unter Heteroringbildung merkwürdige Orthocondensationsproducte.

**Anthranilsäure**, *o-Amidobenzoësäure* $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[2]NH_2\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[2]NH_2\end{cases}$;

F. 145°, sublimirt bei sehr stark vermindertem Druck grösstentheils unzersetzt (C. 1903 I, 922), wird aber beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Anilin und $CO_2$ gespalten. Ihre wässerige Lösung schmeckt süss; die Lösungen besonders in manchen organischen Lösungsmitteln fluoresciren blau (B. **31**, 1693). Die Anthranilsäure wurde zuerst aus *Indigo* (s. d.) durch Einwirkung von Kali erhalten (1841 Fritzsche), wobei man die Oxydation zweckmässig durch Zusatz von $MnO_2$ befördert (A. **234**, 146). Sie entsteht durch Reduction der o-Nitrobenzoësäure und der beiden m-Brom-o-nitrobenzoësäuren (S. 261) mit Zinn und Salzsäure, aus o-Nitrotoluol (S. 68) durch Erhitzen mit conc. Kalilauge (C. 1900 I, 1098), sowie aus Anthranil, Acetanthranilsäure und Isatosäureanhydrid (s. u.) durch Spaltung. Vgl. o-Chlorbenzoësäure S. 259. Technisch stellt man sie aus Phtalimid $C_6H_4(CO)_2NH$ durch Behandlung mit Brom und Alkali dar (B. **24**, R. 966; **30**, 2...):

$$C_6H_4(CO)_2NK + BrOK + 2KOH = C_6H_4(NH_2)COOK + BrK + CO_3K_2;$$

ähnlich wird sie aus Phtalhydroxylamin $C_6H_4(CO)_2NOH$ oder $C_6H_4(COOH)C(OH)NOH$ mit Alkali erhalten (C. 1902 II, 1...).

Durch salpetrige Säure wird die Anthranilsäure in wässeriger Lösung in Salicylsäure, durch Natrium in amylalkoholischer Lösung in Hexahydroanthranilsäure, Hexahydrobenzoësäure (s. d.) und n-Pimelinsäure (Bd. I) umgewandelt (B. **27**, 2466). Mit $PCl_5$ setzt sich Anthranilsäure zu den Chloriden $COCl.C_6H_4NHPOCl_2$, F. 62°, und $(COCl.C_6H_4NH)_2POCl$, F. 148—153°, um (B. **26**, 1...).

Methylester, F. 25,5°, Kp.$_9$ 125°, ist ein characteristischer Bestandtheil des *Orangeblüthen*- oder *Neroli*öles (B. **32**, 1512) und findet sich auch im Tuberosenblüthenöl (B. **36**, 1465). Aethylester, Kp. 260°. Diese Ester werden auch direct aus Phtalimid in alkoholisch-alkalischer Lösung

Alkalihypochlorit (C. 1903 I, 745), sowie ferner aus Isatosäureanhydrid durch Behandlung mit Natriumalkoholat und Wasser erhalten (B. **33**, 28). Amid, F. 108⁰, aus Isatosäureanhydrid und Ammoniak (B. **18**, R. 273). as-Phenylhydrazid, F. 134⁰ (A. **301**, 89).

Anthranilsäurenitril, o-*Amidobenzonitril*, o-*Cyananilin* $NH_2[2]C_6H_4CN$, F. 49⁰, Kp. 267⁰, aus o-Nitrobenzonitril mit $SnCl_2$ und Salzsäure (C. 1903 I, 174) oder aus o-Amidobenzaldoxim durch $H_2O$-Abspaltung (B. **36**, 804) gewonnen, liefert beim Erhitzen mit Schwefelammon das Thiamid $NH_2C_6H_4CSNH_2$, F. 122⁰ (C. 1903 I, 1270).

**Formylanthranilsäure** $CHONH[2]C_6H_4COOH$, F. 169⁰, aus Isatosäure beim Kochen mit Ameisensäure, condensirt sich beim Erhitzen zu *Ketodihydrochinazolonbenzoësäure* $C_6H_4\begin{cases}CO.NC_6H_4COOH\\N=\dot{C}H\end{cases}$ (B. **35**, 3475).

**Acetanthranilsäure** $CH_3CONHC_6H_4COOH$, F. 186⁰, aus Anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid, aus o-Acettoluidin durch Oxydation mit $MnO_4K$ bei Gegenwart von Magnesiumsulfat (B. **36**, 1801) bildet sich auch aus *Methylketol* und aus *Chinaldin* (s. d.) durch Oxydation. Methylester, F. 61⁰, und Amid, F. 170⁰, wurden aus Anthranilsreester und -amid gewonnen. Durch Erhitzen der Acetanthranilsäure oder ihres Esters mit $POCl_3$ entsteht die sog. Dianhydrodiacetanthranilsäure $C_{18}H_{14}N_2O_4$, F. 250⁰. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150⁰ oder für sich auf 200—210⁰ wird die Acetanthranilsäure z. Th zu Acetanthranil (s. u.) anhydrisirt, z. Th. zu *Methyldihydrochinazolonbenzoësäure* $C_6H_4\begin{cases}CO.NC_6H_4COOH\\N=\dot{C}CH_3\end{cases}$ condensirt (B. **35**, 3470). **Benzoylanthranilsäure** $C_6H_5CONHC_6H_4COOH$, F. 183⁰, s. B. **26**, 1304; A. **324**, 134.

**Anthranil** $C_6H_4\begin{cases}CH\\\dot{N}\end{cases}\!\!>O$, Kp.₁₃ 99⁰, mit $H_2O$-Dämpfen flüchtiges, eigenthümlich riechendes Oel, wird an dieser Stelle abgehandelt, weil es sich bei manchen Reactionen wie ein Anhydrid der Anthranilsäure $C_6H_4\begin{cases}CO\\NH\end{cases}$, ein $\beta$-Lactam, verhält, indem es durch Alkalien in Anthranilsäure, durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Acetanthranil (s. unten) umgewandelt wird; diese Reactionen verlaufen indessen wahrscheinlich unter intramolecularer Atomverschiebung; vgl. auch die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Anthranil (B. **36**, 4178). Die Bildungsweisen des Anthranils 1. aus o-Nitrobenzaldehyd durch Reduction mit Zinn und Essigsäure oder Eisenvitriol und Ammoniak, 2. aus o-Azidobenzaldehyd (S. 230), 3. oder aus o-Nitrosobenzylalkohol (S. 219) beim Kochen mit Wasser, 4. aus o-Amidobenzaldehyd durch Oxydation mit Sulfomonopersäure, lassen darauf schliessen, dass das Anthranil ein Anhydrid oder innerer Aether des unbeständigen o-Hydroxylaminobenzaldehyds $C_6H_4\begin{cases}CHO\\NHOH\end{cases}$ (vgl. B. **36**, 3653) ist, zu dessen Oxim (S. 229) es beim Behandeln mit Hydroxylamin aufgespalten wird; das *Methylanthranil* (S. 234) aus o-Nitroacetophenon und das *Phenylanthranil* $C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5)\\\dot{N}\end{cases}\!\!>O$ aus o-Nitrobenzophenon sind als Homologe des Anthranils zu betrachten (B. **36**, 819, 2042). In Uebereinstimmung hiermit steht auch die leichte Reducirbarkeit des Anthranils zu o-Amidobenzaldehyd. Das Anthranil bildet mit Sublimat eine characteristische Doppelverbindung $C_7H_5NO.HgCl_2$, F. 178⁰.

**Acetylanthranil** $C_6H_4\begin{cases}CO\\\dot{N}COCH_3\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}CO.O\\N=\dot{C}CH_3\end{cases}$, F. 81⁰, Kp.₁₄

147°, entsteht aus Anthranil, Acetanthranilsäure, sowie auch aus Carboxaethylanthranilsäure (s. u.) mit Essigsäureanhydrid und ist daher als ein wahres Anhydrid der Acetanthranilsäure zu betrachten. Es liefert mit $NH_3$ o-Acetaminobenzamid, mit Anilin und anderen Aminbasen Derivate des *Methyldihydrochinazolons* $C_6H_4\begin{cases}CO.NR\\N{=}\dot{C}CH_3\end{cases}$. Aehnlich verhält sich das **Benzoylanthranil** $C_6H_4\begin{cases}CO\\\dot{N}COC_6H_5\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}CO.O\\N{=}\dot{C}C_6H_5\end{cases}$, F. 122°, welches aus Benzoylanthranilsäure durch $H_2O$-Abspaltung, aus Anthranilsäure, Benzoylchlorid und Pyridin in der Kälte, aus Anthranil aber erst bei mehrstündigem Erhitzen mit Benzoylchlorid entsteht (B. **35**, 3480; **36**, 2766). Die sehr glatt verlaufende Bildung der Acidylanthranile aus den Acidylanthranilsäuren spricht mehr für die zweite der für Acet- und Benzoylanthranil angeführten Formeln.

**Carboxylanthranilsäuredimethylester** und **-diaethylester**, *Isatosäuredialkylester* $C_6H_4(NHCOOCH_3)COOCH_3$. F. 61°, Kp.$_{12}$ (166°), und F. 41°, Kp.$_{10}$ 174°, erhält man aus Chloryl- oder Bromylpthalimid $C_6H_4(CO)_2NBr$ durch Einwirkung von Natriumalkoholaten; sie gehen durch weitere Behandlung mit Natriumalkoholat in die *sauren Isatosäureester*: **Carboxymethyl-** und **Carboxaethylanthranilsäure** $C_6H_4(NHCO_2C_2H_5)COOH$, F. 181° und 126°, über, welche auch aus Anthranilsäure mit Chlorameisenestern, sowie aus Isatosäureanhydrid durch Erhitzen mit Alkoholen entstehen; durch Behandlung mit Acetylchlorid werden sie übergeführt in

**Isatosäureanhydrid** $C_6H_4\begin{cases}CO.O\\NH.\dot{C}O\end{cases}$, F. gegen 240° u. Z. Dieses wurde zuerst erhalten durch Oxydation von Indigo in Eisessig mit Chromsäure (1885 H. Kolbe), später aus Anthranil und Anthranilsäure mit Chlorkohlensäureester (B. **22**, 1672), sowie durch Einleiten von Phosgen in eine Lösung von anthranilsaurem Natrium. Es ist in Wasser sehr schwer löslich. Beim Erwärmen mit Alkalien oder Kochen mit conc. Salzsäure wird es in $CO_2$ und Anthranilsäure gespalten; die freie Isatosäure kann daher nicht gefasst werden (vgl. B. **32**, 2159; **33**, 21). Mit Ammoniak, Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin entstehen die entsprechenden Amidverbindungen der Anthranilsäure (B. **19**, R. 65; **26**, R. 585).

**Kynursäure**, *Oxalylanthranilsäure*, *Carbostyrilsäure* $CO_2H.CONH[2]C_6H_4[1]CO_2H+H_2O$, F. 180° u. Z. (wasserfrei), entsteht aus den Chinolinderivaten: *Kynurin* (s. d.), *Kynurensäure* (s. d.), *a-Phenylchinolin* (s. d.), *Carbostyril* (s. d.), *Acettetrahydrochinolin* und aus *Indoxylsäure* (s. d.) durch Oxydation. Synthetisch wird sie durch Erhitzen von Anthranilsäure und Oxalsäure auf 130° erhalten (B. **17**, 401; R. 110). Monaethylester $CO_2C_2H_5CO.NH[2]C_6H_4[1]COOH$, F. 180°, wird bei der Oxydation von Indoxylsäureester erhalten (B. **15**, ...).

**Dicyanaminobenzoyl** $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.N\\[2]NH.\ddot{C}.CN\end{cases}$, schmilzt unter Zersetzung. Es entsteht aus Cyan und Anthranilsäure in wässeriger Lösung (B. **11**, 1986).

**Aethoxycyanaminobenzoyl** $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.N\\[2]NH.\ddot{C}.OC_2H_5\end{cases}$, F. 173°, aus Cyan und Anthranilsäure in alkoholischer Lösung (B. **2**, 415); geht mit Ammoniak in o-**Benzglycocyamidin**, *Benzoylenguanidin* $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.N\\[2]NH.\ddot{C}NH_2\end{cases}$ über, aus dem mit $JCH_3$ in stark alkalischer Lösung *a-o-Benzkreatinin* $C_6H_4\begin{cases}[1]CO——N\\[2]N(CH_3)–\dot{C}NH_2\end{cases}$ gebildet wird (B. **18**, 977).

**Methylanthranilsäure** $CH_3NH[2]C_6H_4COOH$, F. 182°, aus Anthranilsäure mit Soda und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung, sowie auch aus o-Chlorbenzoësäure (S. 259) mit Methylamin und Kupfer (C. 1903 II, 1099). Methylester $CH_3NHC_6H_4CO_2CH_3$, Kp.$_{13}$ 129°, ist ein Bestandtheil des *Mandarinenblätteröls* (C. 1902 II, 1257). Die Säure wird durch Erhitzen mit $NH_2Na$, Alkali- oder Erdalkalimetallamalgamen in *Indoxyl* (bez. *Indigo*) übergeführt; noch glatter erfolgt dieser Uebergang bei den Acylmethylanthranilsäuren: **Formylmethylanthranilsäure** $CHON(CH_3)C_6H_4COOH$, F. 169°, und **Formylaethylanthranilsäure**, F. 119°, erhält man auch aus Methyl- und Aethylchinoliniumsalzen durch Oxydation mit Permanganaten (B. 36, 1806; C. 1903 I, 745). **Nitrosomethylanthranilsäure** $NO.N.CH_3 \cdot C_6H_4COOH$, F. 127°, aus Nitrosomethyl-o-toluidin mit $MnO_4K$ (B. 34, 1644). **Phenylanthranilsäure** $C_6H_5NHC_6H_4COOH$, F. 181°, wird durch Entamidiren der Amidophenylanthranilsäure sowie aus o-Chlorbenzoësäure durch Erhitzen mit Anilin und Kupfer erhalten (B. 36, 2382).

**Methylendianthranilsäure**, *Formaldehyddianthranilsäure* $CH_2(NH[2]C_6H_4COOH)_2$, F. 158° u. Z., aus Anthranilsäure und Formaldehydlösung, wird durch methylalkoholische Salzsäure in $p_2$-*Diamidodiphenylmethandicarbonsäure* $CH_2[C_6H_3(NH_2)COOH]_2$ umgelagert (vgl. S. 84); durch Acetylirung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Methylendiacetanthranilsäure $CH_2[N(COCH_3)C_6H_4COOH]_2$; durch Cyankali wird die Formaldehyddianthranilsäure in Anthranilsäure und Anthranilidoacetonitril (s. u.) gespalten (A. 324, 118).

**Anthranilidoessigsäure**, *Phenylglycin-o-carbonsäure* $COOH[2]C_6H_4NHCH_2COOH$, F. 215° u. Z., hat wegen ihrer Ueberführbarkeit in *Indoxyl* bez. *Indigo* grosse technische Bedeutung erlangt. Sie entsteht 1. aus Chloressigsäure und Anthranilsäure in neutraler Lösung; bei Ueberschuss von Chloressigsäure erhält man Anthranilidodiessigsäure $COOHC_6H_4N(CH_2COOH)_2$, F. 212° u. Z. (B. 33, 3182); 2. aus Anthranilsäure beim Erhitzen mit mehrwerthigen Alkoholen, wie Glycerin, Mannit u. a. m. (C. 1900 II, 549); 3. durch Verseifen von Anthranilidoacetonitril $COOH[2]C_6H_4NHCH_2CN$, F. 181° u. Z., welches aus Anthranilsäure, Formaldehyd und Blausäure, bez. durch Spaltung der Formaldehyddianthranilsäure durch CNK gewonnen wird (A. 324, 118; J. pr. Ch. [2] 63, 392); 4. aus o-Chlorbenzoësäure (S. 259) durch Erhitzen mit Glycocoll bei Gegenwart von Alkalicarbonat und Kupfer (C. 1903 II, 81, 610). Die Säure geht beim Erhitzen mit Aetzalkalien oder Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Indoxyl bez. Derivate desselben über, die sich leicht in Indigo überführen lassen:

$$2C_6H_4\left\{\begin{matrix}NHCH_2COOH\\COOH\end{matrix}\right. \rightarrow 2C_6H_4\left\{\begin{matrix}N=\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle CCOOH \xrightarrow[-2CO_2]{O} C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\right\rangle C{:}C \left\langle\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\right\} C_6H_4.$$

Die Ester: Dimethylester, F. 97°, Diaethylester, F. 75°, werden durch Behandlung mit Natriumaethylat zu *Indoxylsäureestern* condensirt. Die Condensation der Anthranilidoessigsäure bez. ihrer Ester wird erleichtert durch Einführung von Acyl- oder Alkylgruppen an den Stickstoff: Acetanthranilidoessigsäure $COOHC_6H_4N(COCH_3)CH_2COOH$, F. 214° u. Z., Diaethylester, F. 64°, Methylanthranilidoessigsäure $COOHC_6H_4N(CH_3)CH_2COOH$, F. 189° u. Z., (B. 35, 1683; C. 1903 I, 305).

**p-Sulfoanthranilsäure** $SO_3H[4]NH_2[2]C_6H_3COOH$ entsteht aus o-Nitrotoluolsulfosäure mit Natronlauge analog der Bildung von Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol (S. 262 u. C. 1903 I, 371). **Dibromanthranilsäure** aus o-Nitrotoluol mit Brom (S. 68). **5-Nitroanthranilsäure** $NO_2[5]NH_2[2]C_6H_3COOH$, F. 269°, wird u. a. aus ihrer Acetverb., F. 221°, gewonnen, die durch Oxydation von Nitroacettoluid mit $(MnO_4)_2Ca$ entsteht (B. 36, 1801); neben der isomeren Säure $NO_2[4]NH_2[2]C_6H_3COOH$ wird sie aus 4-Nitrophtalimid mit

KOBr gebildet (C. 1902 II, 359). Ebenso entsteht aus 3-Nitrophtalimid ... KOBr 3- und 6-Nitroanthranilsäure, F. 203° und 180° u. Z. (B. 35, 4... 3863). Dinitroanthranilsäure $(NO_2)_2[3,5]NH_2[2]C_6H_2COOH$, F. 265°. ... Dinitrochlorbenzoësäure mit $NH_3$ (C. 1901 II, 545).

Heteroringbildungen der Anthranilsäure und ihrer Ab-kömmlinge. Wie schon aus der Bildung der *Acidylanthranile*, des *Is...säureanhydrids*, des *Indoxyls* und anderer oben genannter Substanzen herv...geht, sind die Anthranilsäure und ihre Derivate zur Bildung heterocycl... Ringsysteme, zur »Orthocondensation«, sehr geneigt; sie schliessen sich ... dieser Beziehung den Abkömmlingen des o-Amidobenzylalkohols (S. 220), d... o-Amidobenzaldehyds (S. 230) und des o-Amidoacetophenons (S. 235) an.

Mit Phenol condensirt sich Acetanthranilsäure beim Erhitzen zu *Acrid...*, das auch durch Erhitzen von Phenylanthranilsäure (S. 265) mit conc. Schwefel-säure entsteht (B. 25, 2740). Mit Acetophenon und Acetessigester condens... sich Anthranilsäure zu *Chinolin*derivaten (B. 27, 1396):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\ [2]NHC_6H_5\end{cases} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4<\overset{CO}{\underset{NH}{}}>C_6H_4 \quad \text{Acridon}$$

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [2]NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_2.CO_2C_2H_5\\ \dot{C}O.CH_3\end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{-C_2H_6O} C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)=C.CO_2H\\ N=\dot{C}.CH_3\end{matrix} \quad \gamma\text{-Oxychin...}\ \beta\text{-carbo...}$$

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [2]NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}O.C_6H_5\end{matrix} \xrightarrow{-2H_2O} C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)=CH\\ N=\dot{C}.C_6H_5\end{matrix} \quad \alpha\text{-Phenyl-}\gamma\text{-...chinolin}$$

Aus Anthranilsäure und Anthranilsäureamid entsteht beim Erhitzen ... Harnstoff o-*Benzoylenharnstoff*, der sich auch aus Carboxaethyl-o-amidobenz... durch Erhitzen bildet (B. 2, 416; 22, R. 196), sowie aus Uramidobenzoësäure durch Mineralsäuren (B. 27, 976). Durch Erhitzen von Formyl-, Acetyl-, Benzoyl-o-amidobenzamid entstehen Derivate des *Ketodihydrochinazolins*. Die $\beta$-Methylverbindung des letzteren wird auch aus Anthranilsäure mit Acetamid, aus Acetamidobenzoësäureaethylester mit Ammoniak oder aus Anthranilsäure-nitril mit Essigsäureanhydrid erhalten (B. 20, R. 630; 22, R. 196; 27, R. 515; C. 1903 I, 174, 1270). Die Condensationsproducte von o-Amidobenzoësäure mit Cyangas wurden schon weiter oben (S. 264) besprochen und formul...

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [2]NH.CO.NH_2\end{cases} \xrightarrow{-H_2O}\\ C_6H_4\begin{cases}[1]CONH_2\\ [2]NH.COOC_2H_5\end{cases} \xrightarrow{-C_2H_6O}\end{matrix}\right\} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ NH-\dot{C}O\end{cases} \quad \begin{matrix}\text{o-Benzoylenharnstoff}\\ \text{Diketotetrahydrochinazolin}\\ \text{(s. d.)}\end{matrix}$$

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.NH_2\\ [2]NH.CHO\end{cases} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH\\ N=\dot{C}H\end{matrix} \quad \delta\text{-Keto-dihydrochinazolin}$$

Mit salpetriger Säure geht das Anthranilamid unmittelbar, der aus Anthranilsäureester zunächst entstehende o-Diazobenzoësäureester $C_6H_4(COOC_2H_5)N_2Cl$ beim Behandeln mit Ammoniak in *Benzazimid* über; der o-Diazoaminobenzolcarbonsäureester, F. 76°, gibt beim Kochen mit Alkohol *Benzazanil* oder $\alpha$-*Phenyl-phen-$\beta$-triazon* (B. 21, 1538; R. 571; J. pr. Ch. ... 64, 70):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CONH_2\\ [2]NH_2.HCl\end{cases} \xrightarrow{NOOH} C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ N=\dot{N}\end{cases} \quad \text{Benzazimid}$$

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COOC_2H_5\\ [2]N:N.NHC_6H_5\end{cases} \xrightarrow{-C_2H_5OH} C_6H_4\begin{cases}CO-NC_6H_5\\ N=\dot{N}\end{cases} \quad \text{Benzazanil}$$

m- und p-**Amidobenzoësäure** schmelzen bei 173° und 186°; ihre Acetverbindungen, F. 250° und 256°, entstehen aus m- und p-Acettoluid durch Oxydation mit Permanganaten (B. **36**, 1801); p-**Aminobenzonitril**, F. 86°, s. C. 1903 II, 113.

**Chrysanissäure**, 3,5-**Dinitro-4-amidobenzoësäure** $(NO_2)_2(NH_2).C_6H_2CO_2H$, F. 259°, goldgelbe Blättchen, entsteht aus 3,5-Dinitro-4-methoxybenzoësäure beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak.

**Diamidobenzoësäuren** $(NH_2)_2C_6H_3CO_2H$ wurden durch Reduction der Dinitro- und Nitroamidobenzoësäuren erhalten; 2,4-**Diamidobenzoësäure** $(NH_2)_2[2,4]C_6H_3COOH$ wird aus ihrer Diacetverbindung, F. 261°, dem Oxydationsproducte von Diacetdiamidotoluol, gewonnen (B. **36**, 1803). Die Diamidobenzoësäuren zerfallen bei der trockenen Destillation in $CO_2$ und Phenylendiamine (S. 104). Wie die o-Phenylendiamine (S. 106) geben auch die Diamidobenzoësäuren, die zwei Amidogruppen zu einander in Orthostellung enthalten, leicht heterocyclische Verbindungen, z. B. die 3,4-**Diamidobenzoësäure**, mit salpetriger Säure die 3,4-**Azimidobenzoësäure** (B. **15**, 1880) (S. 106). Die m,p- und die p,m-Amidouramidobenzoësäure geben zwei verschiedene Uramidoazimidobenzoësäuren, die durch Verseifung in dieselbe Azimidobenzoësäure übergehen (B. **29**, R. 586). Die 2,3-**Diamidobenzoësäure** geht mit manchen Zuckerarten characteristische Verbindungen ein (B. **34**, 902).

3,4,5-**Triamidobenzoësäure** $(NH_2)_3.C_6H_2CO_2H$, aus Chrysanissäure durch Reduction, zerfällt beim Erhitzen in $CO_2$ und 1,2,3-Triamidobenzol (A. **168**, 12). 2,3,5-**Triamidobenzoësäure** (B. **15**, 2199) wird auch aus Dinitroanthranilsäure (S. 266) erhalten (C. 1902 I, 1293).

Zahlreiche Amidosäuren, die sich von Alkylbenzoësäuren ableiten, sind bekannt, ebenso Halogenamidosäuren, Nitroamidosäuren u. a. m.

**Amidophenylfettsäuren** entstehen aus den Nitrophenylfettsäuren. Besonders bemerkenswerth sind einige o-Amidophenylfettsäuren wegen ihrer Neigung zur Bildung innerer Anhydride: γ- oder δ-Lactame, die so gross ist, dass die entsprechenden freien o-Amidosäuren, z. B. o-Amidophenylessigsäure und o-Amidophenylhydrozimmtsäure, nicht zu existiren vermögen.

m- und p-**Amidophenylessigsäure** schmelzen bei 149° und 200°.

m- und p-**Amidohydrozimmtsäure** schmelzen bei 84° und 131°.

4-**Amido-3-nitrohydrozimmtsäure**, F. 145°, aus p-Acetamidohydrozimmtsäure.

p-**Amidohydratropasäure**, F. 128° (vgl. S. 288).

### γ- und δ-Lactame der o-Amidophenylfettsäuren:

**Oxindol**, o-*Amidophenylessigsäurelactam* $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CO \\ [2]NH/\end{cases}$, F. 120°, entsteht aus der o-Nitrophenylessigsäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, und aus *Dioxindol*, dem Lactam der o-Amidomandelsäure (s. d.), durch Reduction mit Natriumamalgam. Durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150° geht das Oxindol in o-amidophenylessigsaures Baryum über, aus dem durch Säuren das Oxindol abgeschieden wird (B. **16**, 1704). Mit salpetriger Säure geht Oxindol in Isatoxim (s. d.) über.

**Acetoxindol** $C_8H_6ON.COCH_3$, F. 126$^0$, entsteht aus Oxindol mit Essigsäureanhydrid. o-**Acetamidophenylessigsäure** $CH_3CO.NH.C_6H_4CH_2CO_2H$, F. 142$^0$, bildet sich aus Acetoxindol beim Lösen in verdünnter Natronlauge und zerfällt, mit Alkalien oder Säuren erhitzt, in Oxindol und Essigsäure.

p-**Amidooxindol** $NH_2.C_8H_6NO$ schmilzt gegen 200$^0$, es entsteht durch Reduction von 2,4-Dinitrophenylessigsäure (S. 261) mit Sn und Salzsäure. Reducirt man mit Schwefelammonium, so erhält man 4-**Amido-2-nitrophenylessigsäure**, F. 185$^0$ (B. **14**, 824), vgl. o-Nitrophenyl-isonitrosoessigsäure.

**Atroxindol**, o-*Amidohydratropasäurelactam* $C_6H_4\begin{cases}[1]CH(CH_3).CO \\ [2]NH\text{———}\end{cases}$, F. 11?

**Hydrocarbostyril**, *Amidohydrozimmtsäurelactam*, F. 163$^0$, aus o-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (Glaser und Buchanan 1869) (B. **15**, 2103); wird auch aus Hydrocarbostyrilcarbonsäure, die durch Reduction von o-Nitrobenzylmalonsäure entsteht, durch Erhitzen, sowie aus Hydrindonoxim (s. d.) durch Beckmann'sche Umlagerung gewonnen (B. **29**, 667). Hydrocarbostyril steht in einer ähnlichen Beziehung zum *Chinolin*, wie das Oxindol zum Indol:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH_2 \\ [2]NH.CO\end{cases} \text{ Hydrocarbostyril} \qquad C_6H_4\begin{cases}[1]CH{=}CH \\ [2]N{=\!=}CH\end{cases} \text{ Chinolin.}$$

p-**Amidohydrocarbostyril** $NH_2C_9H_8NO$, F. 211$^0$, entsteht neben 4-**Amido-2-nitrohydrozimmtsäure**, F. 139$^0$, aus 2,4-Dinitrohydrozimmtsäure.

**6. Diazobenzoësäuren** (S. 108) entstehen auf ähnliche Weise aus den mineralsauren Salzen der Amidobenzoësäuren mit salpetriger Säure wie die gewöhnlichen Diazoverbindungen aus den Anilinsalzen. Aus dem Amid der o-Amidobenzoësäure bildet sich mit salpetriger Säure das *Benzazimid* (S. 26?). Die freien Diazobenzoësäuren sind sehr wenig beständig. Das **Diazid** der **Anthranilsäure** $C_6H_4\begin{cases}[1]CO \\ [2]N_2\end{cases}\!\!>O$, weisse, glänzende Nadeln, wird aus dem Chlorid mit Silberoxyd erhalten (B. **29**, 1535).

7. **Diazoamidobenzoësäuren** (S. 121) entstehen beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung der Amidobenzoësäuren. **Diazo-m-amidobenzoësäure** $CO_2H[1]C_6H_4[3]N{=}N{-}NH[3']C_6H_4[1']CO_2H$, orangerothes Pulver, gibt mit Fluorwasserstoff: m-Fluorbenzoësäure (S. 125).

**8. Diazoimidobenzoësäuren**, *Azidobenzoësäuren* $\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}\!>N.C_6H_4CO_2H$ (S. 126) entstehen aus den Diazobenzoësäureperbromiden mit Ammoniak oder aus den Hydrazinbenzoësäuren mit salpetriger Säure. o-Verbindung, F. gegen 70$^0$, ihr Amid, F. 136$^0$, findet sich auch unter den Zersetzungsproducten von o-Azidobenzaldoxim mit Natronlauge (B. **35**, 1889). m-Verbindung, F. 160$^0$ (B. **35**, 3718); p-Verbindung, F. 185$^0$ (B. **9**, 1658).

**9. Azoxybenzoësäuren** $O\!<\!\begin{matrix}N.C_6H_4CO_2H \\ \vdots \\ N.C_6H_4CO_2H\end{matrix}$ entstehen aus den Nitrobenzoësäuren durch Reduction mit alkoholischem Kali (S. 127). Die o-Verbindung wird auch aus n-Oxyindolcarbonsäure (s. d.) durch Oxydation mit alkalischem Permanganat und aus o-Azidobenzoësäure (s o.) durch Zersetzung mit Aetzlaugen erhalten (B. **17**, 1904; **24**, R. 666; **29**, 656; **36**, 374).

**10. Azobenzoësäuren** $\begin{matrix}N.C_6H_4CO_2H \\ \vdots \\ N.C_6H_4CO_2H\end{matrix}$ entstehen aus den Nitrobenzoësäuren durch Reduction mit Natriumamalgam und aus den Nitrobenzaldehyden

durch Einwirkung sehr starker Natronlauge (B. **34**, 4132). o-, m- und p-Azobenzoësäure zersetzen sich beim Schmelzen. Beim Destilliren der Calciumsalze entsteht *Azophenylen* oder *Phenazin* (s. d.). **Azobenzol-p-monocarbonsäure** $C_6H_5N_2C_6H_4[4]COOH$, F. 238°, wird aus p-Amidoazobenzol über das Cyanid, sowie aus Benzolazo-p-toluol durch Oxydation mit Chromsäure erhalten (A. **303**, 385). **o-Tolylazo-o-benzoësäure** $CH_3[2]C_6H_4.N:NC_6H_4[2]COOH$, F. 148°, aus o-Nitrotoluol durch Behandlung mit fein vertheilten Metallen und Alkalilauge (C. 1903 II, 973). m- und p-**Benzaldehydazo-m-** und p-**benzoësäure** $CHOC_6H_4N_2C_6H_4COOH$ entstehen aus m- und p-Azoxybenzaldehyd (S. 229) durch Umlagerung mittelst conc. Schwefelsäure (B. **36**, 3469, 3801).

**11. Hydrazinbenzoësäuren.** Die symmetrischen Hydrazobenzoësäuren entstehen aus den Azobenzoësäuren durch Reduction mit Natriumamalgam oder mit Eisenvitriol und Natronlauge. **o-Hydrazobenzoësäure**, F. 205°. **m-Hydrazobenzoësäure** $CO_2H[3]C_6H_4[1]NH.NH[1']C_6H_4[3']CO_2H$. Die o- und m-Hydrazobenzoësäure lagern sich beim Kochen mit Salzsäure in *Diamidodiphenyldicarbonsäuren* (s. d.) um. Die Umlagerung der m-Hydrazobenzoësäure in p-Diamidodiphensäure ist für den Nachweis der Constitution der Diphensäure (s. d.) und damit der Constitution des Phenanthrens von Bedeutung. **p-Hydrazobenzolcarbonsäure** $C_6H_5NHNHC_6H_4[4]COOH$, F. 193°, gibt bei der Umlagerung unter $CO_2$-Abspaltung Benzidin (A. **303**, 384).

Durch Reduction der Diazobenzoësäurechlorhydrate oder -nitrate erhält man o-, m-, p-**Hydrazinbenzoësäure** $NH_2NH.C_6H_4CO_2H$; o-Cyanphenylhydrazin $NH_2NH[2]C_6H_4CN$, F. 153°, aus o-Diazobenzonitril durch Reduction, scheint sich auch durch Reduction des Phen-β-triazonoxims $C_6H_4\begin{cases}C(NOH).NH\\N=\!=\!=\!=N\end{cases}$ zu bilden (B. **36** 805). o-, m-, p-Benzoësäurethionylhydrazon $SO:NNHC_6H_4COOH$, F. 155°, 231°, 258° (B. **27**, 2555). Benzyliden-o-hydrazinbenzoësäure $C_6H_5CH:NNH.C_6H_4COOH$, F. 224°, wird durch Natriumamalgam zu o-Benzylhydrazinbenzoësäure $C_6H_5CH_2NHNHC_6H_4COOH$, F. 134° u. Z., reducirt. Beim Erhitzen für sich oder besser mit $POCl_3$ im offenen Gefäss liefert die o-Hydrazinbenzoësäure ein inneres Anhydrid: **o-Hydrazinbenzoësäurelactazam** $C_6H_4\begin{cases}CO\\NH\end{cases}\!\!>NH$, F. 242° u. Z., während beim Erhitzen mit $POCl_3$ unter Druck *Chlorindazol* $C_6H_4\begin{cases}CCl\\N\end{cases}\!\!>NH$ entsteht (B. **35**, 2315).

**12. Phosphinbenzoësäuren:** **Trimethylphosphor-p-benzbetaïn** $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[4]P(CH_3)_3\end{cases}\!\!>O$ wird aus p-Tolyltrimethylphosphoniumchlorid durch Oxydation mit alkalischem Permanganat erhalten; ähnlich wird das **Trimethylphosphortolubetaïn** aus Trimethylxylylphosphoniumchlorid dargestellt (B. **31**, 2919.)

## 13. Sulfobenzoësäuren.

Beim Sulfuriren der Benzoësäure mit dampfförmigem $SO_3$ entsteht hauptsächlich m-Säure neben wenig p-Säure (A. **178**, 279). Die drei Monosulfobenzoësäuren $SO_3H.C_6H_4CO_2H$ werden durch Oxydation der drei Toluolsulfosäuren mit $MnO_4K$ erhalten. Oxydirt man statt der freien Säuren die Toluolsulfamide mit Kaliumpermanganat, dann geben m- und p-Toluolsulfamid: m- und p-Sulfaminbenzoësäure, während das o-Toluolsulfamid: das Benzoësäuresulfinid oder die Anhydrosulfaminbenzoësäure, genannt Saccharin (B. **12**, 469), gibt, aus dem man durch Verseifen mit Salzsäure die o-Sulfobenzoësäure gewinnt (B. **33**, 3485).

**o-Sulfobenzoësäure** $SO_3H[2]C_6H_4CO_2H + 3H_2O$, F. 134° (wasserfrei), erinnert im Verhalten an die *Phtalsäure* (s. d.), sie bildet z. B. *Phtaleïne* (s. C. 1898 I, 717, 1105), ein Anhydrid und ein Imid. Durch Einwirkung von $PCl_5$ werden zwei Dichloride, F. 40° und 79°, erhalten, von denen das höher schmelzende, *stabile* der Formel $C_6H_4\begin{cases}COCl\\SO_2Cl\end{cases}$, das niedrig schmelzende *labile* der Formel $C_6H_4\begin{cases}CCl_2\\SO_2\end{cases}>O$ zu entsprechen scheint. Mit Alkoholen liefern sie Estersulfosäuren $SO_3HC_6H_4CO_2R$; mit Ammoniak entsteht aus dem symmetrischen Chlorid (F. 79°): Benzoylsulfinid (s. u.), aus dem unsymmetrischen labilen hauptsächlich **o-Cyanbenzolsulfosäure** $CN[1]C_6H_4[2]SO_3H$ (Chlorid, F. 70°) welche auch aus der o-Anilinsulfosäure (S. 161) durch Vermittelung der Diazoverbindung erhalten wurde (B. **28**, R. 751). Mit Anilin bilden die Chloride: **o-Sulfobenzoësäureanil** $C_6H_4<^{SO_2}_{CO}>NC_6H_5$, F. 190°, sym-**Dianilid** $C_6H_4(CONHC_6H_5)SO_2NHC_6H_5$, F. 195°, und as-**Dianilid** $C_6H_4<^{C(NHC_6H_5)_2}_{SO_2}>O$, F. 270—280° u. Z.; mit $PCl_5$ geben die beiden letzteren das **Dianil** $C_6H_4<^{C(:NC_6H_5)}_{SO_2}>NC_6H_5$, F. 1..

Bei der Reduction gibt das *labile* Clorid: Sulfobenzid (S. 220), das andere Thiosalicylsäure $SH.C_6H_4COOH$ (S. 285); durch Condensation mit Benzol mittelst $Al_2Cl_6$ entsteht hauptsächlich das sym. Product: $C_6H_5COC_6H_4SO_2C_6H_5$, daneben wurde auch das asym. Triphenylmethanderivat: $(C_6H_5)_2C.C_6H_4SO_2$ erhalten (B. **31**, 1648; 1903 II, 1118).

**o-Sulfobenzoësäureanhydrid**, F. 118°, aus der Säure mit Acetylchlorid, gibt mit Benzol und Aluminiumchlorid: Benzophenon-o-sulfosäure $C_6H_5CO$. $C_6H_4SO_3H$ (B. **33**, 3486); die isomere **Phenylsulfon-o-benzoësäure** $C_6H_5SO_2$. $C_6H_4CO_2H$, F. 268°, entsteht aus Phenyl-o-tolylsulfon durch Oxydation (C. 1901 I, 692).

o-**Sulfochloridbenzoësäuremethylester** $SO_2Cl.C_6H_4COOCH_3$, F. 6.., entsteht aus o-**Benzoësulfinsäureester** $SO_2H.C_6H_4COOCH_3$, F. 99°, mit Chlor, letzterer wird aus Anthranilsäureester durch Diazotiren und Ersatz der Diazogruppe durch den Sulfinrest (S. 119) dargestellt (C. 1901 II, 961).

**o-Sulfamidbenzoësäure** $SO_2NH_2[2]C_6H_4[1]CO_2H$ schmilzt bei 153—15.° unter Uebergang in das Sulfinid. Methyl- und Aethylester, F. 119° und 84° (C. 1899 I, 1093). Die Säure entsteht durch Oxydation von o-Toluolsulfamid mit rothem Blutlaugensalz (B. **19**, R. 689) und aus ihrem inneren Anhydrid mit warmer Alkalilauge. Aus der Sulfobenzoësäure durch Schmelzen mit Rhodanammonium bildet sich die isomere o-**Benzamidsulfosäure** $C_6H_4(CONH_2)SO_3H$ (B. **29**, R. 102).

**o-Anhydrosulfamidbenzoësäure**, *Benzoësäuresulfinid* $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]SO_2\end{cases}>NH$, genannt **Saccharin**, F. 220°. Es wurde 1879 von J. Remsen und C. Fahlberg entdeckt. Seine Darstellung wurde oben mitgetheilt. Es wird auch aus dem Umsetzungsproduct von $PCl_5$ mit o-Benzaldehydsulfosäure (S. 230) durch Einwirkung von $NH_3$ und darauf folgende Oxydation mit Luft (C. 189. I 540), sowie aus o-Benzoësulfinsäure (s. o.), beim Erhitzen mit Hydroxylamin erhalten (B. **32**, 1144). Der Körper wird technisch in beträchtlichen Mengen bereitet, um Verwendung als »*Süssstoff*« zu finden, denn er ist 500mal süsser als Rohrzucker. Saccharin ist schwer löslich in Wasser, verhält sich ähnlich dem Succinimid und Phtalimid wie eine starke Säure, indem es Imidsalze zu bilden

vermag, von denen das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]SO_2\end{matrix}\right\rangle NNa$ 400 mal süsser als Rohrzucker ist; es setzt sich leicht mit Haloïdverbindungen, wie Benzylchlorid, Acetylchlorid zu N-Derivaten des Saccharins um (B. **25**, 1737; **29**, 1048). Mit Phosphorpentachlorid bildet das Saccharin bei 180° **Pseudosaccharinchlorid** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CCl\\ [2]SO_2\end{matrix}\right\rangle N$, F. 149°, während bei 70—75° o-Cyanbenzolsulfochlorid (s. o.) entsteht (B. **29**, 2295). Mit Phenolen und Amidophenolen condensirt sich das Saccharin zu *phtaleïn*artigen Farbstoffen: Sacchareïnen (C. 1897 II, 847; 1899 I, 718).

Alle Sulfosäuren, deren Sulfogruppe sich in o-Stellung zu der Carboxylgruppe einer Alkylbenzoësäure befindet, vermögen *Sulfinide* oder *Sulfocarbonsäureimide* zu bilden (B. **25**, 1737).

Ueber Ester und Estersäuren aus m- und p-Sulfobenzoësäure s. M. **23**, 1093.

3,5-**Disulfobenzoësäure** entsteht durch Erhitzen von Benzoësäure mit 70% $SO_3$ enthaltender, rauchender Schwefelsäure auf 250° im Druckrohr (B. **35**, 2305). 2,4-**Disulfobenzoësäure**, aus 2,4-Toluoldisulfosäure (B. **14**, 1205).

## 1b. Einwerthige Oxyphenylparaffinalkohole und ihre Oxydationsproducte.

### 1. Einwerthige Oxyphenylparaffinalkohole oder Phenolalkohole.

Die einwerthigen Phenolalkohole enthalten ausser dem alkoholischen Hydroxyl noch mit dem Benzolkern verbundene Hydroxyle, die ihnen die Eigenschaften der Phenole verleihen. Einige Alkohole dieser Gruppe sind einfache Umwandlungsproducte lange bekannter Pflanzenstoffe.

Bildungsweisen. Von den bei den Benzylalkoholen angeführten Bildungsweisen führten einige auch zu Phenolalkoholen: 1. Die Reduction von entsprechenden Aldehyden und Ketonen; 2. die Behandlung von Aldehyden mit Alkalilauge, 3. von Amiden mit Natriumamalgam (B. **24**, 175). 4. Mit den Benzylalkoholen sind sie durch die Amidophenylparaffinalkohole verknüpft, die mit salpetriger Säure in die Oxyphenylparaffinalkohole übergehen. 5a. Kernsynthetisch entstehen Phenolalkohole aus Phenolen mit Methylenchlorid (B. **18**, 435) oder mit Formaldehyd und Natronlauge (B. **27**, 2411; **35**, 3844; J. pr. Ch. [2] **50**, 225). 5b. Phenole mit sog. negativen Substituenten (wie $NO_2$, Cl, CHO, COOH) kondensiren sich mit Formaldehyd und Salzsäure zu Oxybenzylchloriden, in denen das Chloratom sehr leicht durch OH oder OR substituirbar ist (B. **34**, 2455; C. 1902 II, 894).

**Monoxybenzylalkohole** $HOC_6H_4CH_2OH$. Die drei theoretisch denkbaren Isomeren sind dargestellt, sie werden durch Reduction der ihnen entsprechenden Aldehyde mit Natriumamalgam erhalten; der bekannteste ist der o-*Oxybenzylalkohol* oder das *Saligenin*:

| | | |
|---|---|---|
| o-Oxybenzylalkohol | F. | 82⁰. |
| m-Oxybenzylalkohol | » | 67⁰. |
| p-Oxybenzylalkohol | » | 110⁰. |

**Saligenin** oder o-*Oxybenzylalkohol* wurde zuerst durch Spaltung des Glucosides Salicin (s. d.) mittelst *Emulsin* (s. Bd. II, *Ptyalin* oder verdünnten Säuren erhalten (1845 Piria, A. 56
Salicin: $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH_2OH + H_2O = HO.C_6H_4CH_2OH + C_6H_{12}O_6$ Gluc.
Nach den allgemeinen Bildungsweisen wurde das Saligenin aus *Salicylaldehyd*, *Salicylsäureamid*, o-*Amidobenzylalkohol* und aus *Phenol* bereitet.

Es ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich; seine Lösung wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Durch Behandlung mit Säuren geht es in einen harzartigen Körper, *Saliretin* genannt (ῥητίνη Harz), über. Es sind Aether und Substitutionsproducte des Saligenins bekannt, die theilweise aus den entsprechenden Salicylabkömmlingen bereitet wurden.

o-**Oxybenzylamin**, *Salicylamin*, F. 121⁰ (B. **28**, 2744). o-**Oxybenzylanilin**, F. 108⁰, wird auch durch Vereinigung von Anhydroformaldehydanilin (S. 85) mit Phenol erhalten (C. 1900 II, 457; A. **315**, 138). Bei der Acylirung substituirter o-Oxybenzylaniline zeigen sich sterische Reactionshinderungen (B. **32**, 2057). p-**Oxyphenylaethylamin** s. Tyrosin S. 324.

**Anisalkohol**, p-*Methoxybenzylalkohol* $CH_3O[4]C_6H_4[1]CH_2OH$, F. 45⁰, Kp. 259⁰, bildet sich mit alkoholischem Kali aus Anisaldehyd (s. d.), in den er durch Oxydation übergeht.

p-**Homosaligenin** $CH_3[5]C_6H_3[2](OH)CH_2OH$, F. 105⁰.

p-**Thymotinalkohol** $CH_3[2]C_3H_7[5]C_6H_2[4]OH[1]CH_2OH$, F. 120⁰ (B. 2 2412).

o-**Oxyphenylaethylalkohol** $C_6H_4[2]OH[1]CH_2CH_2OH$, $Kp._{12}$ 169⁰, entsteht bei der Spaltung von *Cumaron* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH{:}CH \\ [2]O\text{——}\end{matrix}\right.$ (s. d.) mit alkohol. Kali neben o-Oxyphenylessigsäure; das Bromid des Alkohols gibt bei der Behandlung mit Natronlauge den cycl. Phenolalkoholaether, das sog. Hydrocumaron $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2CH_2 \\ [2]O\text{——}\end{matrix}\right.$, Kp. 188⁰, welches sich auch aus Cumaron durch Reduction mit Na und Alkohol sowie aus Bromaethyl-o-bromphenylaether $BrC_6H_4CH_2CH_2Br$ durch Condensation mittelst Natrium bildet (B. **36**, 2873).

o-**Oxyphenylaethylcarbinol** $HO[2]C_6H_4CH(OH)C_2H_5$, $Kp._{0,25}$ 125–130⁰, wird durch Reduction von o-Oxyphenylaethylketon, synthetisch aus Tetraacetylhelicin (S. 276) mit Zinkaethyl gewonnen (C. 1902 II, 214; B. **36**, 2575).

o-**Oxyphenyldiaethylcarbinol** $HO[2]C_6H_4C(OH)(C_2H_5)_2$, F. 57⁰, aus Salicylsäureester mit $C_2H_5MgJ$, spaltet leicht Wasser ab, dabei in ein Olefinphenol übergehend (C. 1903 I, 1222).

o-**Chlor-p-oxybenzylalkohol** und p-**Chlor-o-oxybenzylalkohol** $ClC_6H_3(OH)CH_2OH$ sowie o-**Nitro-p-oxy-** und p-**Nitro-o-oxybenzylalkohol** entstehen in Form ihrer sehr leicht verseifbaren Haloïdester (vgl. unter Pseudophenolhaloïde) aus den Chlor- und Nitrophenolen mit Formaldehyd und Halogenwasserstoff. Das durch Reduction des p-Nitro-o-oxybenzylalkohols entstehende

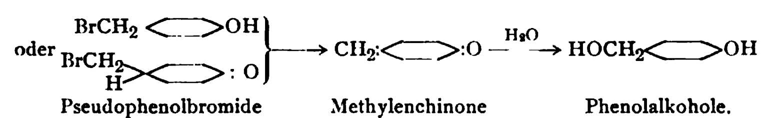
p-**Amidosaligenin** $NH_2[4]C_6H_3[2]OH[1]CH_2OH$ findet unter dem Namen *Edinol* als photographischer Entwickler Verwendung (B. **34**, 2455; C. 1902 II, 394, 1439).

## Pseudophenolhaloïde, Methylenchinone, Chinole.

**Pseudophenolalkoholhaloïde**: Ein eigenartiges Verhalten zeigen gewisse Halogenwasserstoffester von Phenolalkoholen, besonders solche o- und p-Oxybenzylbromide, in denen Kernwasserstoffe durch Chlor oder Brom substituirt sind. Derartige Producte erhält man 1. durch Einwirkung von HBr auf die entsprechenden Phenolalkohole; 2. aus Vinylphenolen durch Addition von HBr oder $Br_2$; 3. durch geeignete Bromierung von o- und p-Alkylphenolen, z. B.:

**m-Brom-o-oxybenzylbromid** $C_6H_3[3]Br[2,1](OH)CH_2Br$, F. 98°. **m,m-Dibrom-p-oxybenzylbromid** $C_6H_2Br_2[4,1](OH.CH_2Br$, F. 150°. **Dibrom-p-oxypseudocumylbromid** $C_6Br_2(CH_3)_2[4,1](OH)CH_2Br$, F. 126°. **Dibrom-p-oxymesitylbromid**, F. 147°. **Tetrachlor-p-oxybenzylbromid** $C_6Cl_4[4,1](OH)CH_2Br$, F. 160°. **Penta-, Hexa-** und **Heptabrom-p-aethylphenol** $C_6HBr_3[4,1](OH)CHBr{\cdot}CH_2Br$, $C_6HBr_3[4,1](OH)CHBr{\cdot}CHBr_2$ und $C_6Br_4[4,1]CHBr{\cdot}CHBr_2$, **Tetrabromisoeugenol** $C_6HBr_2[3]OCH_3[4,1](OH)CHBr{\cdot}CHBrCH_3$ u. a. m.

Diese Substanzen sind in Alkali unlöslich und weisen dabei eine abnorme Beweglichkeit des einen aliphatisch gebundenen Bromatoms auf, indem sich dieses Bromatom bei der Behandlung mit Wasser, Alkoholen, Eisessig oder Aminen sehr leicht gegen die Reste OH, OAlk, $OCOCH_3$, NHR austauschen lässt. Zur Erklärung des Verhaltens dieser wegen der Alkaliunlöslichkeit als »*Pseudophenole*« bezeichneten Substanzen nimmt man an, dass infolge noch unaufgeklärter Einflüsse die $CH_2Br$- (oder CHBr-) Gruppe dem para- oder ortho-ständigen Hydroxyl so stark genähert ist, dass bei den meisten Reactionen zunächst Abspaltung von HBr eintritt und sich höchst reactionsfähige »*Methylenchinone* oder *Chinomethane*« (B. **36**, 2336) bilden, welche unter Addition der Agentien weiter reagiren, oder man betrachtet die Pseudophenolbromide bereits als chinonähnliche Substanzen entsprechend dem folgenden Schema:




Pseudophenolbromide Methylenchinone Phenolalkohole.

Aehnliche Reactionsfähigkeit wie die Pseudophenolalkoholbromide besitzen die entsprechenden Chloride, Jodide, Rhodanide, Acetate und Nitrokörper wie $C_6Br_2(CH_3)_2[4,1](OH)CH_2NO_2$ (B. **34**, 4264).

Die **Methylenchinone** aus den einfacheren Pseudophenolbromiden sind meist nicht isolirbar, da sie theils in alkaliunlösliche Polymerisationsproducte, theils in alkalilösliche Condensationsproducte, z. B. Derivate des $p_2$-Dioxydiphenylmethans, übergehen. Jedoch lassen sich Abkömmlinge des *Aethyliden-* und *Propylidenchinons* fassen, wenn man die Pseudobromide aus p-Aethylphenol und Isoeugenol (s. o.) in Aether-Ligroïnlösung mit Natriumacetatlösung schüttelt: **Hexabromaethylidenchinon** $CHBr_2CH{:}C_6Br_4{:}O$, **Tribrommethoxypropylidenchinon** $CH_3CHBrCH{:}C_6HBr_2(OCH_3){:}O$ sind gelb gefärbte, krystallinische Substanzen, die sich mit Wasser, Alkoholen, Essigsäure, Halogenwasserstoff zu den betreffenden Phenolalkoholderivaten vereinigen.

Beständiger sind die Methylenchinone der Di- und Triphenylmethanreihe, vgl. das *Diphenylmethylenchinon* oder *Chinodiphenylmethan*; auch die Farbstoffe

der Benzophenon- und Triphenylcarbinolgruppe wie *Auramin*, *Rosanilin*, *R.-säure* u. s. w. sind als Derivate des Methylenchinons zu betrachten.

Litteratur vgl. Auwers, A. **301**, 203; B. **32**, 2978; **34**, 4256; **36**, 1?? Zincke, A. **320**, 145; **322**, 174; **329**, 1.

**Chinole:** Verwandt mit den Pseudophenolen und Methylenchinonen ist die Körperklasse der Chinole, die andererseits auch in nahen Beziehungen zu den eigentlichen Chinonen (S. 200) stehen.

Chinole sind zuerst 1. aus para-alkylirten, brom- oder chlorsubstituirten Phenolen durch Oxydation mit Salpetersäure oder Stickoxyden erhalten worden, wobei als Zwischenproducte sog. Nitroketone oder Chinitrole auftreten, z. B.

$$CH_3\frac{H\quad Cl}{H\quad Cl}OH \xrightarrow{NO_3H} \begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}\!\!>\!\frac{H\quad Cl}{H\quad Cl}:O \xrightarrow{Essigsre} \begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}\!\!>\!\frac{H\quad Cl}{H\quad Cl}:O$$

Dichlor-p-kresol — Dichlor-toluchinitrol — Dichlor-toluchinol.

Durch Sulfomonopersäure werden auch die nichtsubstituirten p-Alkylphenole wie p-Kresol, 2,4-Xylenol u. s. w. in geringem Betrage zu Chinolen oxydirt (B. **36**, 2028).

2. Die einfachsten Vertreter dieser Reihe aber wurden aus p-Alkylphenylhydroxylaminen (S. 71) durch Umlagerung mittelst Schwefelsäure gewonnen; als Zwischenproducte sind hierbei Imidochinole anzunehmen, die unter $NH_3$-Abspaltung in die Chinole übergehen:

$$CH_3\frac{H\quad H}{H\quad H}NHOH \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}\!\!>\!\frac{H\quad H}{H\quad H}:NH \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}\!\!>\!\frac{H\quad H}{H\quad H}:O$$

p-Tolylhydroxylamin — Imidotoluchinol — Toluchinol.

3. In kleiner Menge bilden sich Chinole auch aus Chinonen durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid.

Die Chinole sind farblose, in Alkali lösliche, acidylirbare Substanzen; sie sind sehr leicht reducirbar zu den p-Alkylphenolen, aus denen sie durch Oxydation z. Th. entstehen (s. o.); mit Phenylhydrazinen setzen sich die einfacheren Chinole unter Austritt von $2\,H_2O$ zu Azokörpern um.

Characteristisch ist die Neigung zu intramolecularen Atomverschiebungen, von denen die unter Wanderung der para-ständigen Alkylgruppe erfolgende Bildung von Hydrochinonen hervorzuheben ist, z. B.:

$$\begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}\!\!>\!\frac{H\quad CH_3}{H\quad H}:O \longrightarrow HO\frac{H\quad CH_3}{CH_3\quad H}OH$$

2,4-Dimethylchinol — p-Xylohydrochinon.

Aus Nitrochlor-p-kresol erhält man durch Erhitzen mit Salpetersäure statt des zu erwartenden Chinols: *Nitrochlortoluchinon*, indem das Chinol Umlagerung zum Hydrochinon aus Oxydation erleidet. Je nach der Structur der Chinole kann die Atomverschiebung auch in anderer Richtung verlaufen (vgl. B. **35**, 443).

p-**Toluchinol** $CH_3(OH)[4]C_6H_4:O$, F. 75°, aus p-Tolylhydroxylamin mit verdünnter Schwefelsäure, und in geringer Menge aus p-Kresol mit Sulfomonopersäure. 2,4-**Dimethylchinol** $CH_3(OH)[4]C_6H_3[2](CH_3):O$, F. 73°, aus m-Xylyl-$\beta$-hydroxylamin mit kalter, verd. Schwefelsäure, liefert beim Erhitzen mit Säuren, Alkalien oder durch Belichtung p-Xylohydrochinon (s. o.). **Mesitylchinol** $CH_3(OH)[4]C_6H_2[2,6](CH_3)_2:O$, F. 46°, aus Mesitylhydroxylamin liefert durch Umlagerung Cumohydrochinon. 2,4,5-**Trimethylchinol**, F. 116°, aus Pseudcumenol mit Sulfomonopersäure und aus p-Xylochinon mit $CH_3MgJ$.

(B. **36**, 2038). **Di-, Tri- und Tetrachlortoluchinol**, F. 123°, 90° und 166°, aus Di-, Tri- und Tetrachlor-p-kresol mit Salpetersäure entweder direct oder aus den zunächst gebildeten Chinitrolen (Bildungsw. 1). In dem Tetrachlortoluchinol lässt sich ein Chloratom leicht durch OH austauschen unter Bildung von **Trichloroxytoluchinol** $CH_3(OH)[4]C_6Cl_3(OH):O$, F. 125°, vgl. die Analogie mit dem Chloranil (S. 203). **Tetrabromaethylchinol** $C_2H_5(OH)[4]C_6Br_4:O$, F. 140°, gibt bei Behandlung mit conc. Schwefelsäure: *Tribromaethylchinon.*

Auch die Pseudophenolbromide werden durch Salpetersäure zu Chinolen oxydirt, welche mit Alkalien oder Silberoxyd behandelt unter HBr-Abspaltung Oxyde liefern:

$$CH_2Br\overset{CH_3\ \ Br}{\underset{Br\ \ CH_3}{\rule{3em}{0.4pt}}}OH \longrightarrow \begin{matrix}CH_2Br\\HO\end{matrix}\!\!>\!\overset{CH_3\ \ Br}{\underset{Br\ \ CH_3}{\rule{3em}{0.4pt}}}:O \longrightarrow \begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}\!\!>\!\overset{CH_3\ \ Br}{\underset{Br\ \ CH_3}{\rule{3em}{0.4pt}}}:O$$

Pseudocumenoltribromid — Tribromcumochinol — Dibromcumochinoloxyd.

Die Oxyde addiren Acetylbromid, wobei sie in Hydrochinonderivate übergehen:

$$\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}\!\!>\!\overset{CH_3\ \ Br}{\underset{Br\ \ CH_3}{\rule{3em}{0.4pt}}}:O \xrightarrow{CH_3COBr} BrCH_2O\overset{CH_3\ \ Br}{\underset{Br\ \ CH_3}{\rule{3em}{0.4pt}}}OCOCH_3$$

Dibromcumochinoloxyd

$$\downarrow H_2O$$

$$HO\overset{CH_3\ \ Br}{\underset{Br\ \ CH_3}{\rule{3em}{0.4pt}}}OCOCH_3(+ CH_2O + HBr)$$

Dibromhydrophloronacetat.

Litteratur vgl. Auwers, B. **35**, 425, 443; Bamberger, B. **33**, 3600; **35**, 1424, 3884; **36**, 1625; Zincke, B. **34**, 253; A. **328**, 261.

**Dioxybenzylalkohole** sind in freiem Zustand nicht bekannt, wohl aber sind durch Reduction einiger Aldehydaether mit Natriumamalgam Abkömmlinge des 2,5-Dioxy- und des 3,4-Dioxybenzylalkohols erhalten worden. **Dimethylgentisinalkohol** $(CH_3O)_2[2,5]C_6H_3[1]CH_2OH$, Kp. 278°.

**Vanillylalkohol** $CH_3O[3]HO[4]C_6H_3[1]CH_2OH$, F. 115°, aus *Vanillin* (S. 278).

**Piperonylalkohol** $CH_2<\begin{matrix}O[3]\\O[4]\end{matrix}\}C_6H_3[1]CH_2OH$, F. 51°, aus *Piperonal* (S. 279). o-**Dioxybenzylamin**, F. 168° (B. **27**, 1799).

## 2. Aromatische Oxymonaldehyde, Phenolaldehyde.

Die Phenolaldehyde können 1. aus den Phenolalkoholen durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhalten werden, 2. durch eine wichtige kernsynthetische Bildungsweise, bestehend in der Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenole, wobei das Chloroform in o- und p-Stellung zum Phenolhydroxyl eintritt und in die Aldehydogruppe umgewandelt wird (Reaction von Reimer, B. **9**, 1268):

$$C_6H_5OH + CHCl_3 + 4KOH = KO.C_6H_4CHO + 3KCl + 3H_2O.$$

Aus o- und p-alkylirten Phenolen entstehen bei der Behandlung mit Chloroform und Alkali neben den Phenolaldehyden chlorhaltige, alkaliunlösliche Producte mit Ketoncharacter z. B.

$$CH_3\overset{H\ \ \ H}{\underset{H\ \ \ H}{\rule{3em}{0.4pt}}}OH \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CHCl_2\end{matrix}\!\!>\!\overset{H\ \ \ H}{\underset{H\ \ \ H}{\rule{3em}{0.4pt}}}:O;$$

diese Substanzen sind wahrscheinlich als Abkömmlinge des Ketodihydrobenzols

zu betrachten und stehen den Chinolen (vgl. oben S. 274) nahe. Durch Reduction werden sie unter Abspaltung von $CH_2Cl_2$ in die Phenole zurückverwandelt, aus denen sie aufgebaut wurden. Mit Phenylhydrazinen und Semicarbazid reagiren sie wie Ketone. Weitere Reactionen müssen im übrigen die chemische Natur dieser eigenartigen Körper aufklären (B. 35, 4207; 36, 1861).

3. Eine Kernsynthese von Phenolaldehyden wird ferner durch Einwirkung von Blausäure und HCl-Gas auf die Phenole oder deren Aether mit oder auch ohne Zugabe von Aluminiumchlorid bewirkt; es entstehen zunächst *Aldimine*, welche leicht in die Aldehyde umgewandelt werden (Gattermann B. 31, 1765. C. 1900 I, 742):

$$C_6H_5OH \xrightarrow{HNC(HCl)} HN{:}CH.C_6H_4OH \longrightarrow OCH.C_6H_4OH.$$

In ähnlicher Reaction entstehen 3a) aus mehrwerthigen Phenolen, Knallquecksilber und HCl: Oxime von Phenolaldehyden und 3b) aus mehrwerthigen Phenolen, Formanilid und $POCl_3$: Phenylimine von Phenolaldehyden B. 32, 1441; 35, 993):

$$C_6H_4(OH)_2 \left\langle \begin{array}{l} \xrightarrow{HON:C(HCl)} C_6H_3(OH)_2CH{:}NOH \\ \xrightarrow{C_6H_5N:CHCl} C_6H_3(OH)_2CH{:}NC_6H_5. \end{array} \right.$$

Verhalten. Die Phenolaldehyde zeigen dieselben Reactionen der Aldehydogruppe wie die Benzaldehyde. Sie werden durch Oxydationsmittel schwierig zu Phenolcarbonsäuren oxydirt (vgl. S. 170), reduciren ammoniakalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung. Am leichtesten werden sie durch schmelzendes Aetzkali in Phenolcarbonsäuren übergeführt. Sie bilden wie die Phenole, lösliche Alkaliphenolate, aus denen durch Einwirkung von Alkyljodiden Alkylaether gebildet werden.

a. **Monoxybenzaldehyde** $HO.C_6H_4.CHO$, die drei der Theorie nach denkbaren sind bekannt. Am längsten kennt man den Methylaether des p-Oxybenzaldehyds, den Anisaldehyd.

**Salicylaldehyd**, o-*Oxybenzaldehyd*, früher auch *salicylige* oder *spiroylige Säure* genannt, Kp. 196°, $D_{15}$ 1,172, findet sich im flüchtigen Oel von Spiraeaarten, z. B. *Spiraea ulmaria*. Er entsteht durch Oxydation von Saligenin (Piria 1839) und durch Spaltung von *Helicin*, dem Oxydationsproduct des Salicins (s. d.). Am leichtesten gewinnt man ihn neben p-Oxybenzaldehyd durch Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenol und trennt ihn vom p-Oxybenzaldehyd durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem der Salicylaldehyd leicht flüchtig ist. In Wasser ist er ziemlich leicht löslich; die Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt (vgl. Saligenin S. 272 und Salicylsäure S. 282). Wie alle Orthooxyaldehyde färbt er die Haut tiefgelb

Durch Reduction geht er in Saligenin, durch Oxydation in Salicylsäure über.

Salicylaldehydkalium $KO.C_6H_4CHO + H_2O$, gelbe Tafeln, Methylaether $CH_3OC_6H_4CHO$, F. 35°, Kp. 238°; das Anil des o-Methoxybenzaldehyds $C_6H_4(OCH_3)CH:NC_6H_5$, $Kp._{30}$ 236°, wird durch Erwärmen mit Jodmethyl in Salicylaldehyd und Methylanilin gespalten (B. **36**, 1537). Aethylaether, Kp. 248°. Acetverbindung $CH_3COO.C_6H_4CHO$, F. 37°, Kp. 253°. Glucoseverbindung s. *Helicin*. o-**Aldehydophenoxykohlensäureester** $CHO.C_6H_4.O.CO_2C_2H_5$, $Kp._{90}$ 197° (B. **31**, 2804). o-**Aldehydophenoxyessigsäure** $CO_2H.CH_2O[2]C_6H_4[1]CHO$, F. 132°, liefert unter Abspaltung von Wasser *Cumarilsäure* (s. d.). **Salicylaldoxim**, F. 57°; vgl. B. **22**, 3320. o-**Anisaldoxim** $CH_3O[2]C_6H_4[1]CH:N(OH)$, F. 92°, entsteht auch aus Anisol, Knallquecksilber und wasserhaltigem Aluminiumchlorid neben dem p-Anisaldoxim (B. **28**, 2741; **36**. 648). Salicylhydramid $(C_7H_6O)_3N_2$, F. 167° (C. 1899 II, 827; 1900 I, 123). Salicylhydrazon $OH.C_6H_4CH:NNH_2$, F. 96°; o-Oxybenzalazin $OHC_6H_4CH:N.N:CHC_6H_4OH$, F. 213° (B. **31**, 2806). Phenylhydrazon, F. 142°, $Kp._{28}$ 234°, zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck z. Th. in Anilin und Salicylsäurenitril $C_6H_4(OH)CN$ (B. **36**, 580). Nitrosalicylaldehyde s. B. **22**, 2339.

**m-Oxybenzaldehyd**, F. 104°, Kp. 240°, entsteht durch Reduction der m-Oxybenzoësäure mit Natriumamalgam (B. **14**, 969) und aus m-Nitrobenzaldehyd (B. **15**, 2045). Oxim, F. 87°. Phenylhydrazon, F. 130° (B. **24**, 826). Nitro-m-methoxybenzaldehyde s. B. **18**, 2572.

p-**Oxybenzaldehyd**, F. 116°, sublimirt, entsteht aus Phenol, Chloroform und Alkalilauge neben Salicylaldehyd (s. d.), aus Phenol, Blausäure und Salzsäure (s. o.), sowie aus p-Amidobenzaldehyd (J. pr. Ch. [2] **57**, 535). Oxim, F. 65°. Phenylhydrazon, F. 178°. Halogensubstituirte p-Oxybenzaldehyde s. B. **29**, 2302, 2355. Leicht zugänglich ist der Methylaether des p-Oxybenzaldehyds, der sog.

**Anisaldehyd**, p-*Methoxybenzaldehyd* $CH_3O[4]C_6H_4[1]CHO$, Kp. 248°, $D_{15}$ 1,123. Der Anisaldehyd entsteht durch Oxydation von Anethol (s. d.), das sich in verschiedenen aetherischen Oelen: *Anisöl, Fenchelöl, Estragonöl* findet, mit Salpetersäure oder Chromsäuremischung (C. 1900 I, 255).

p-Anisaldoxim, F. 61°, aus Anisol, Knallquecksilber und wasserhaltigem Aluminiumchlorid neben o-Anisaldoxim und p-Anissäurenitril. p-Aethoxybenzaldoxim $(C_2H_5O)[4]C_6H_4CH:NOH$, zwei Formen: F. 118° und 157°, aus Phenetol, Knallquecksilber und Aluminiumchlorid (B. **36**, 648, 650).

**Homologe Monoxybenzaldehyde** hat man nach der Reimer'schen sowie nach der Gattermann'schen Methode (S. 276) aus einigen Phenolen bereitet. Es lieferten:

| | | F. | Kp. | |
|---|---|---|---|---|
| o-Kresol: . . . . | o-**Homosalicylaldehyd** | 17° | 208° | (B. **24**, 3667). |
| | o-**Homo-p-oxybenzald.** | 115° | | |
| m-Kresol: . . . . | m-**Homosalicylaldehyd** | 54° | 222°. | |
| | m-**Homo-p-oxybenzald.** | 110° | | |
| p-Kresol: . . . . | p-**Homosalicylaldehyd** | 56° | 217°. | |
| Pseudocumenol: | [3,5,6]-**Trimethylsalicylald.** | 105° | | (B. **18**, 2656; vgl. B. **32**, 3598). |

| | | F. | Kp. | |
|---|---|---|---|---|
| Thymol (S. 171): | p-**Thymotinaldehyd** | 133° | | (B. 16. 205. 31. 175. |
| Carvacrol (S. 172): | p-**Carvacrotinaldehyd** | flüssig | | (B. 19. 14. |
| p-Isobutylphenol: | p-**Isobutylsalicylaldehyd** | » | 252° | (B. 28. R. 49 |

p-**Oxymesitylenaldehyd** $(CH_3)_2[3,5](OH)[4]C_6H_2CHO$, F. **114°**, aus Mesit (S. 171) durch Oxydation mit Aethylnitrit; Oxim, F. 169° (A. **311**, 363).

Die o-Oxybenzaldehyde sind leichter löslich in Wasser, schwerer löslich in Chloroform als die p-Oxybenzaldehyde. Die o-Oxybenzaldehyde sind mit Wasserdämpfen flüchtig, geben schwer lösliche Natriumdisulfitverbindungen und färben sich mit Ammoniak gelb (B. **11**, 770), die Phenylhydrazone der Homosalicylaldehyde und anderer im Kern alkylirter Salicylaldehyde sind auffallender Weise in Alkali nicht löslich (B. **35**, 4099).

p-**Methoxyphenylacetaldehyd** $CH_3O[4]C_6H_4CH_2CHO$, das Oxim, F. 112°, dieses Aldehydes wird durch Reduction von Anisylidennitromethan $C_6H_3OC_6H_4CH{:}CHNO_2$ gewonnen (C. **1902** II, 449).

p-**Methoxyhydratropaaldehyd** $CH_3O[4]C_6H_4CH(CH_3)CHO$, Kp. 25..° entsteht aus Anethol $CH_3OC_6H_4CH{:}CHCH_3$ durch Oxydation mit HgO und Jod unter Bindungswechsel der C-Atome (C. **1902** I, 1056).

**b. Dioxybenzaldehyde.** Von den Dioxybenzaldehyden, die aus Dioxybenzolen mit Chloroform und Alkalilauge oder mit Blausäure und Salzsäure u. s. w. (S. 276) kernsynthetisch erhalten werden können, sind einige aetherartige Abkömmlinge des Protocatechualdehydes durch ihren Wohlgeruch ausgezeichnet, vor allem das Vanillin und das Piperonal oder Heliotropin. Beide Körper werden technisch dargestellt:

$$C_6H_3\begin{cases}[1]CHO\\ [3]OH\\ [4]OH\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}[1]CHO\\ [3]OCH_3\\ [4]OH\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}[1]CHO\\ [3]O\\ [4]O\end{cases}\!\!>CH_2$$

Protocatechualdehyd — Vanillin — Piperonal.

**Protocatechualdehyd**, [3,4]-*Dioxybenzaldehyd*, F. 153° (B. **28**. R. 701) wurde zuerst aus Piperonal (S. 279) erhalten (Fittig und Remsen 1871), ferner aus Vanillin, Isovanillin und Opiansäure durch Erhitzen mit Salzsäure. Kernsynthetisch entsteht er aus Brenzcatechin mit Chloroform und Alkalilauge. Er ist leicht löslich in Wasser, seine Lösung wird durch Eisenchlorid tief grün gefärbt (S. 189) und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Durch schmelzendes Kali wird der Protocatechualdehyd in Protocatechusäure verwandelt. Phenylhydrazon, zwei Modificationen: $\alpha$- (stabil) F. 176°, $\beta$- (labil) F. 121–12..°. Oxim, F. 150° (B. **29**, R. 670).

**Vanillin**, m-*Methoxy*-p-*oxybenzaldehyd*, F. 80°, sublimirt leicht, ist der wirksame Bestandteil der Vanilleschoten, der Früchte von *Vanilla planifolia*, die gegen 2 pct. davon enthalten (B. **9**, 1287). Vanillin findet sich auch in der Orchidee *Nigritella suaveolens* (B. **27**, 3049). Künstlich ist es zuerst aus dem Glucosid Coniferin (s. d.) durch Oxydation mit Chromsäure erhalten worden 1874 Tiemann und Haarmann, B. **7**, 613). Als Zwischenproduct der Oxydation wurde aus Coniferin *Glucovanillin* (s. d.) gewonnen.

das durch Säuren oder Emulsin in Glucose und Vanillin gespalten wird (B. **18**, 1595, 1657). Ferner entsteht Vanillin durch Oxydation von *Eugenol* (s. d.) (B. **9**, 273). Aus Protocatechualdehyd erhält man es durch Methyliren mit Dimethylsulfat (C. 1901 II, 517). Kernsynthetisch wurde Vanillin aus Guajacol mit Chloroform und Kalilauge neben m-Methoxy-salicylaldehyd, Kp. 266°, sowie mit Blausäure und Salzsäure erhalten (B. **14**, 2023; C. 1900, I, 742).

Das Vanillin zerfällt, mit Salzsäure erhitzt, in Protocatechualdehyd und $CH_3Cl$. Es verhält sich wie ein p-Oxybenzaldehyd (S. 277) und geht mit Kalihydrat geschmolzen in Protocatechusäure über: zwei Thatsachen, aus denen seine Constitution folgt. Durch Natriumamalgam wird das Vanillin in Vanillylalkohol (S. 275) und das dem Hydrobenzoïn (S. 222) entsprechende Hydrovanilloïn umgewandelt. **Vanillinoxim**, F. 117° (B. **24**, 3654). **Trithiovanillin** $[C_6H_3(OH)(OCH_3)CSH]_3$, F. 236° (B. **29**, 143).

**Isovanillin**, p-*Methoxy*-m-*oxybenzaldehyd*, F. 116°, riecht in der Wärme nach Vanille und Anisöl. Es entsteht aus *Hesperitinsäure* (s. d.) durch Oxydation, aus *Opiansäure* (S. 302) durch Erhitzen mit Salzsäure. **Protocatechualdehyddimethylaether** $(CH_3O)_2.C_6H_3\,CHO$, F. 42°, Kp. 283° (B. **11**, 662).

**Piperonal**, *Protocatechualdehydmethylenaether, Heliotropin* $(CH_2O_2)C_6H_3\,CHO$, F. 37°, Kp. 263°, wurde durch Oxydation von Piperinsäure (s. d.) erhalten. Es bildet sich auch bei der Behandlung von Protocatechualdehyd mit Alkali und Methylenjodid. Es riecht sehr angenehm nach Heliotrop. Durch Oxydation geht es in Piperonylsäure (S. 290), durch Reduction in Piperonylalkohol (S. 275) über. Oxim, F. 110°. Phenylhydrazon, F. 100°. Mit $PCl_5$ entsteht **Piperonalchlorid** $(CH_2O_2)C_6H_3CHCl_2$ und **Dichlorpiperonalchlorid** $[CCl_2O_2].C_6H_3CHCl_2$, letzteres wandelt sich mit kaltem Wasser in **Dichlorpiperonal** $(CCl_2O_2).C_6H_3CHO$, mit heissem Wasser in $CO_2$, HCl und Protocatechualdehyd um (A. **159**, 144; B. **26**, R. 701). **Brompiperonal** $(CH_2O_2)C_6H_2Br.CHO$ (B. **24**, 2592). o-**Nitropiperonal** gibt Bidioxymethylenindigo (B. **24**, 617). **Homopiperonal** $(CH_2O_2)C_6H_3CH_2CHO$; sein Oxim, F. 120°, entsteht aus Piperonylidennitromethan durch Reduktion mit Al-amalgam (C. 1902 II, 449).

Ueber **Nitroprotocatechualdehyd**, **Nitrovanillin**, **Aminovanillin** und Abkömmlinge s. C. 1902 II, 31; B. **36**, 2930.

Wie der Protocatechualdehyd aus Brenzcatechin, so ist aus Resorcin mit Chloroform und Alkalilauge oder besser mit Blausäure und Salzsäure (B. **32**, 278): **β-Resorcylaldehyd** $(HO)_2[2,4]C_6H_3[1]CHO$, F. 135° (s. Umbelliferon), aus Orcin: **Orcylaldehyd** $(HO)_2[2,4]C_6H_2[5,1](CH_3)CHO$, F. 180°, aus Hydrochinon mit Chloroform und Alkali: **Gentisinaldehyd** $(HO)_2[2,5]C_6H_3[1]CHO$, F. 99°, dargestellt worden. Zugleich entstehen in verdünnten Lösungen bei Anwendung von viel Chloroform und Kali auch Dioxydialdehyde. Aus den Monomethylaethern von Resorcin und Hydrochinon entstehen, wie aus dem Guajacol, mit Chloroform und Alkalilauge stets je zwei Aldehyde: ein im Verhalten dem Salicylaldehyd gleichender, der die Aldehydogruppe in o-Stellung zum Phenolhydroxyl enthält, und einer mit der Aldehydgruppe in p-Stellung zu dem freien Phenolhydroxyl (B. **14**, 2024). — Das Anil des Resorcylaldehyds $C_6H_3[2,4](OH)_2CH:NC_6H_5$, F. 126°, erhält man auch aus Resorcin mit Formanilid und $POCl_3$, das Oxim $C_6H_3(OH)_2CH:NOH$ mit Knallquecksilber und HCl (S. 276).

**c. Tri- und Tetraoxybenzaldehyde.** Aus Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon wurden mit Blausäure und Salzsäure die entsprechenden Aldehyde gewonnen: **Pyrogallolaldehyd** $(OH)_3[2,3,4]C_6H_2CHO$, F. 161°. **Phloro-**

**glucinaldehyd** $(OH)_3[2,4,6]C_6H_2.CHO$, schmilzt unter Zersetzung. **Oxyhydrochinonaldehyd** $(OH)_3[2,4,5]C_6H_2.CHO$, F. 223° (B. **32**, 278); die Oxime und Anile dieser Aldehyde wurden z. Th. auch nach Methode **3** a und b (S. 2..) synthetisch gewonnen. Durch Oxydation aromatischer, aus Pflanzenstoffen erhaltener Verbindungen mit ungesättigten aliphatischen Seitenketten wurden Alkyl- und Methylaether von Tri- und Tetraoxybenzaldehyden gewonnen (B. **1.** 2112; **17**, 1086; **24**, 3818). Aus Glycosyringaaldehyd, einem Oxydationsproduct des *Syringins* (s. d.), entsteht durch Emulsin: 4-**Oxy-3,5-dimethoxybenzaldehyd**, *Syringaaldehyd* (B. **22**, R. 107). 2,4,5-**Trimethoxybenzaldehyd**, *Asarylaldehyd*, F. 114°, wird durch Oxydation von *Asaron* (Propenyltrimethoxybenzol), sowie aus Oxyhydrochinontrimethylaether mit Blausäure, HCl und $Al_2Cl_6$ erhalten (B. **32**, 289).

## 3. Phenolmonoketone.

Man hat Phenolketone 1. aus Amidoketonen erhalten (B. **18**, 2..1); 2. aus aromatischen β-Ketoncarbonsäuren (B. **25**, 1308. Geeigneter aber sind die kernsynthetischen Methoden, die in der Einführung von Säureradicalen in Phenole und Phenolalkylaether bestehen: 3. Condensation von Phenolen mit Eisessig und anderen Fettsäuren durch Chlorzink oder Zinntetrachlorid (B. **14**, 1566; **23**, R. 43; **24**, R. 770) oder besser durch Phosphoroxychlorid (B. **2.**, 1983); 4. aus Phenolen durch Säurechloride (B. **22**, R. 746); 5. aus Phenolalkylaethern oder Phenolen und Säurechloriden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Zusatz von Nitrobenzol (B. **28**, 1199; C. 1898 I, 1223).

o-**Oxyacetophenon**, Kp. 213°, nach Bildungsweise 2, findet sich als in Oel aus Holz und Rinde von *Chione glabra* (C. 1899 I, 525). p-**Oxyacetophenon**, F. 107°, nach Bildungsweise 1. p-**Acetylanisol**, p-*Methoxyacetophenon* F. 38°, Kp. 258°, nach Bildungsweise 5. **Propionylphenol** $HOC_6H_4COC_2H_5$ F. 148°, nach Bildungsweise 4.

**Acetobrenzcatechin** $(HO)_2[3.4]C_6H_3[1]COCH_3$, F. 116° (B. **27**, 1...). **Acetvanillon** $HO[4](CH_3O)[3]C_6H_3[1]COCH_3$, F. 115°, entsteht bei der Oxydation von Aceteugenol und synthetisch aus Guajacol nach Methode 5 (B. **3.** 2855, 2869). **Acetoveratron** $(CH_3O)_2C_6H_3COCH_3$, F. 48° (B. **27**, 1...). **Acetopiperon** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3[1]COCH_3$, F. 87°, aus Protocotoïn durch Oxydation mit $MnO_4K$ (B. **24**, 2989; **25**, 1127; **26**, 2348).

**Resacetophenon** $(HO)_2[2,4]C_6H_3[1]COCH_3$, F. 142°, entsteht nach Methode 3 und aus β-Methylumbelliferon durch Schmelzen mit Kali (B. **16**, 21..). Sein p-Methylaether, das **Paeonol** $CH_3O[4](HO)[2]C_6H_3COCH_3$, F. 45°, findet sich in der Wurzelrinde von *Paeonia Moutan*, einer Ranunculacee in Japan (B. **25**, 1292). Durch Acetyliren von Resorcindiaethylaether mittelst Aluminiumchlorid entsteht neben dem 1,2,4-Resacetophenondiaethylaether, F. ..°, ein mit dem obigen isomeres Resacetophenon, F. 178° (B. **29**, R. 386). Ueber halogensubstituirte Resacetophenone s. B. **29**, R. 674.

**Chinacetophenon** $(HO)_2[2,5]C_6H_3[1]COCH_3$, F. 202°, nach Bildungsweise 3, entsteht auch aus Chinon und Acetaldehyd im Sonnenlicht (S. 2..). **Valerohydrochinon** $(HO)_2[2,5]C_6H_3COC_4H_9$, F. 115°. Sein Chinhydron (S. 2..) entsteht durch Einwirkung von Sonnenlicht auf Chinon und Valeraldehyd (B. **24**, 1344).

**Gallacetophenon** $(HO)_3[2,3,4]C_6H_2[1]COCH_3$, F. 168°, nach Bildungsweise 3 (B. **27**, 2737).

**Anisaceton**, p-*Methoxyphenylaceton* $CH_3O[4]C_6H_4CH_2COCH_3$, Kp. 26.. bis 265°, findet sich im *Sternanisöl* (C. 1902 II, 1256).

## 4. Phenolmonocarbonsäuren.

Die aromatischen Oxysäuren, welche das Hydroxyl am Benzolkern gebunden enthalten, vereinigen in sich die Eigenschaften einer Carbonsäure mit denen eines Phenols, es sind Phenolcarbonsäuren. Ist dagegen das Hydroxyl in der aliphatischen Seitenkette enthalten, so zeigen diese aromatischen Alkoholsäuren (S. 297, 320) eine grosse Aehnlichkeit im Verhalten mit den Oxyfettsäuren.

### Bildungsweisen der Phenolmonocarbonsäuren.

A. Aus substituirten Carbonsäuren: 1. Durch Umwandlung der Amidosäuren in die Diazoverbindungen mittelst salpetriger Säure und Kochen der letzteren mit Wasser. 2. Durch Schmelzen der Sulfobenzoësäuren und Halogenbenzoësäuren mit Alkalien.

B. Aus Verbindungen, die das Phenolhydroxyl bereits enthalten: 3. Durch Verschmelzen der homologen Phenole mit Alkalien, wobei die Methylgruppe am Kern zu der Carboxylgruppe oxydirt wird. 4. Durch Oxydation der Schwefelsäure- oder Phosphorsäureester homologer Phenole und Verseifen der entstandenen Ester der Phenolcarbonsäuren. 5. Durch Verschmelzen der schwierig oxydirbaren Phenolaldehyde mit Alkalien. 6. Durch Umwandlung der Phenolaldoxime in Oxysäurenitrile und Verseifung.

C. Kernsynthetisch: 7. Durch Einwirkung von $CO_2$ auf die trockenen Alkaliphenolate bei hoher Temperatur, wobei die Kohlensäure gewöhnlich in Orthostellung zur Hydroxylgruppe tritt. (Eingehender wird die Reaction bei der Salicylsäure abgehandelt.)

8. Durch Kochen der Phenole mit Tetrachlorkohlenstoff und alkoholischer Kalilauge (B. **10**, 2185):

$$C_6H_5OH + CCl_4 + 5KOH = C_6H_4(OH)CO_2K + 4KCl + 3H_2O.$$

Diese Reaction entspricht der Bildung der Oxyaldehyde aus Phenolen, Chloroform und Alkalilauge. Hauptsächlich tritt das Carboxyl in p-Stellung zum Phenolhydroxyl, untergeordnet entstehen auch o-Oxysäuren.

9. Alkyloxysäureamide, Alkyloxysäureanilide und Alkyloxysäurethioanilide entstehen bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid, Phenylisocyanat und Phenylsenföl auf Phenolaether (oder Thiophenolaether) und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung (vgl. S. 237) (A. **244**, 61; B. **27**, 1733).

Verhalten: Die Phenolmonocarbonsäuren sind einbasische Säuren. Durch Alkalicarbonate wird nur der Carboxylwasserstoff durch Metall ersetzt. Aetzalkalien bilden Phenolatsalze, sog. basische Salze, wie $NaO.C_6H_4CO_2Na$, aus denen durch $CO_2$ wieder die neutralen Salze gebildet werden. Aehnlich verhalten sich auch die Aetherester, indem durch Alkalien nur das Esteralkyl herausgenommen wird unter Bildung eines alkylaethersauren Salzes:

$$C_6H_4<^{CO_2CH_3}_{OCH_3} + KOH = C_6H_4<^{CO_2K}_{OCH_3} + CH_3OH.$$

Die o-Monoxycarbonsäuren unterscheiden sich von den m- und p-Verbindungen dadurch, dass sie mit Wasserdämpfen flüchtig sind, durch Eisenchlorid violett-blau gefärbt werden und sich in Chloroform lösen. Die m-Oxysäuren geben beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure rothbraune Färbungen unter Bildung von Oxyanthrachinonen (B. **18**, 2142) und sind meist beständiger als die o- und p-Säuren, von denen die letzteren schon beim Erhitzen mit conc. Salzsäure in $CO_2$ und Phenole zerfallen. Mit Kalk erhitzt zerfallen alle Oxybenzoësäuren in $CO_2$ und Phenole.

**A. Monoxymonocarbonsäuren.** Von diesen ist weitaus die wichtigste die o-Oxybenzoësäure oder Salicylsäure, die sowohl in der Therapie als in der Farbentechnik eine ausgedehnte Verwendung findet.

**Monoxybenzoësäuren.** Die drei theoretisch möglichen Isomeren sind bekannt.

**Salicylsäure, o-Oxybenzoësäure** $HO[2]C_6H_4[1]CO_2H$, F. 155°, findet sich in freiem Zustand in den Blüten von *Spiraea ulmaria*, als Methylester im Wintergrünöl, dem aetherischen Oel von *Gaultheria procumbens*, einer Ericacee. Sie entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 1. aus Anthranilsäure, 2. aus o-Sulfo-, o-Chlor- und o-Brombenzoësäure, 3. aus o-Kresol, 4. aus Saligenin und Salicylaldehyd, 5. aus Phenolaten mit $CO_2$ oder 6. mit $CCl_4$.

Sie bildet sich ferner beim Schmelzen von *Cumarin* (s. d.) und *Indigo* (s. d.) mit Kali und bei der Destillation von benzoësaurem Kupfer.

Technische Darstellung. Zur technischen Darstellung dienen zwei Verfahren, $CO_2$ mit Phenolnatrium in Reaction zu bringen: a) Man erhitzt trockenes Phenolnatrium auf 180—200° in einem Strom von Kohlensäure, wobei die Hälfte des Phenols überdestillirt unter Bildung von Dinatriumsalicylat (H. Kolbe):

$$2C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4<^{CO_2Na}_{ONa} + C_6H_5OH.$$

Merkwürdig ist das Verhalten von Kaliumphenolat bei dieser Reaction. Bei 150° entsteht ebenfalls Dikaliumsalicylat, aber mit einer Beimengung von Dikalium-p-oxybenzonat, die mit steigender Temperatur wächst, bei 220° bildet sich ausschliesslich Dikalium-p-oxybenzoat.

Die primären Alkalisalze der Salicylsäuren zeigen beim Erhitzen folgendes Verhalten: das Mononatriumsalicylat gibt bei 220° Dinatriumsalicylat, Phenol und $CO_2$:

$$2C_6H_4<^{CO_2Na}_{OH} = C_6H_4<^{CO_2Na}_{ONa} + C_6H_5OH + CO_2.$$

Das Monokaliumsalicylat gibt bei 220°: Dikalium-p-oxybenzoat, Phenol und $CO_2$; Mononatrium-p-oxybenzoat bei 280°: Dinatriumsalicylat, Phenol und $CO_2$ (J. pr. Ch. [2] **16**, 425).

b) Man wandelt Natriumphenolat in Autoklaven durch Einpressen von $CO_2$ in phenolkohlensaures Natrium $C_6H_5O.CO_2Na$ um, das sich unter Druck bei 120—130° in Mononatriumsalicylat umlagert: $HO[2]C_6H_4[1]CO_2Na$.

zweite Methode erreicht eine völlige Umwandlung des angewandten Phenols.

Geschichte. Die Salicylsäure wurde 1838 von Piria durch Oxydation ihres Aldehydes mit schmelzendem Aetzkali zuerst erhalten (A. **30**, 165). Cahours bewies 1843, dass das Wintergrünöl hauptsächlich aus Salicylsäuremethylester besteht (A. **53**, 332). 1853 zeigte Gerland, dass sich die Anthranilsäure, wie A. W. Hofmann vermuthet hatte, mit salpetriger Säure in Salicylsäure umwandeln lässt (A. **86**, 147). Synthetisch lehrten sie 1860 H. Kolbe und Lautemann aus Phenol, Natrium und Kohlensäure bereiten (A. **115**, 201). 1874 fand Kolbe, der die Salicylsäure zuerst richtig als einbasische Oxysäure auffasste, dass sie sich leicht beim Leiten von $CO_2$ über trockenes Natriumphenolat in der Hitze bildet und hatte damit die Bedingungen ermittelt, die eine technische Darstellung der Salicylsäure im Grossen ermöglichten. Die Umwandlung von Natriumphenylcarbonat unter Druck bei 120—130° in Mononatriumsalicylat (s. o.) machte R. Schmitt ausfindig (B. **17**, R. 624).

Eigenschaften und Verhalten. Die Salicylsäure krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen, aus heissem Wasser in langen Nadeln. Sie schmeckt säuerlich süss. Sie löst sich in 400 Th. Wasser bei 15°, in 12 Th. Wasser bei 100°. In Chloroform ist sie leicht löslich. Beim Erhitzen für sich geht sie in *Salol* oder Salicylsäurephenylester und *Xanthon* (s. d.) über (A. **269**, 323). Durch Reduction mit Natrium in amylalkoholischer Lösung geht sie unter Zwischenbildung von Ketohexamethylencarbonsäure durch Ringspaltung in normale Pimelinsäure (S. 42) über (B. **27**, 331). Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Sie ist ein starkes Antisepticum, hemmt die Fäulniss und Gährung (Kolbe, J. pr. Ch. [2] **10**, 9) und findet in freier Form und als Natriumsalz therapeutische Verwendung (Gelenkrheumatismus).

Salicylate. **Natriumsalicylat** $HO.C_6H_4CO_2Na$, krystallinisches, unangenehm süss schmeckendes Pulver. Basisches Kalksalz $(OC_6H_4CO_2)Ca + H_2O$, sehr schwer löslich, fällt beim Kochen der Salicylsäure mit Kalkwasser und dient zur Trennung von m- und p-Oxybenzoësäure.

Ester, Aether und Aetherester. **Methylester** $HO.C_6H_4CO_2CH_3$, Kp. 224°, $D_0$ 1,197, Hauptbestandtheil des Wintergrünöls von *Gaultheria procumbens*, findet sich auch theils frei, theils in Form von Glycosiden in verschiedenen anderen Pflanzen (B. **29**, R. 511; C. 1899 II, 881). **Dimethylaetherester** $CH_3O.C_6H_4CO_2CH_3$, Kp. 245°, aus dem Methylester mit $CH_3J$ und alkoholischer Kalilauge. **Methylsalicylsäure** $CH_3O.C_6H_4CO_2H$, F. 98°, entsteht aus dem Dimethylaetherester durch Kochen mit Kalilauge, zerfällt bei 200° in $CO_2$ und Anisol (S. 173); Chlorid $CH_3O[2]C_6H_4COCl$, $Kp._{17}$ 145°, aus der Säure mit Thionylchlorid (C. 1902 II, 216).

**Salicylsäurephenylester,** *Salol* $HO.C_6H_4CO_2C_6H_5$, F. 43°, $Kp._{12}$ 172°, aus Salicylsäure beim Erhitzen für sich auf 200—220° unter $H_2O$- und $CO_2$-Abspaltung, aus Salicylsäure, Phenol und $POCl_3$, aus Polysalicylid durch Erhitzen mit Phenol, oder aus den Natriumsalzen von Salicylsäure und Phenol mit Phosgen. Es wird als Antisepticum verwendet. Beim Erhitzen geht es in *Xanthon* (s. d.) oder Diphenylenketonoxyd über. **Natriumsalol** $NaO.C_6H_4CO_2C_6H_5$, lagert sich beim Erhitzen auf 280—300° in das Natriumsalz der **Phenyl-**

**salicylsäure** $C_6H_5.O.C_6H_4CO_2H$, F. 113⁰, um, die durch Eisenchlorid nicht ge[illegible] wird. **Phenylsalicylsäurephenylester** $C_6H_5O[2]C_6H_4COOC_6H_5$, F. 100⁰, [illegible] steht auch durch Erhitzen von Phenylcarbonat $(C_6H_5O)_2CO$ mit Natriumcarbo[illegible] neben $CO_2$ und Phenol (C. 1903 I, 1362).

**Thiosalol** $HO.C_6H_4COSC_6H_5$, F. 54⁰, entsteht aus Salicylsäure [illegible] Thiophenol mit $PCl_3$ oder $POCl_3$. **Phenylthiosalicylsäure** $C_6H_5SC_6H_4CO_2H$, F. 166⁰ (A. **263**, 2), s. Thioxanthon; vgl. auch Thiosalicylsäure S. 285.

**Acetylsalicylsäure** $CH_3CO.O.C_6H_4CO_2H$, F. 128⁰ (unscharf), ist [illegible] dem Namen *Aspirin* technisch.

**Salicylessigsäure** $C_6H_4(OCH_2COOH)COOH$, F. 190⁰, wird [illegible] Oxydation von Aldehydophenoxyessigsäure (S. 277) sowie aus den Na[illegible] verschiedener Säureabkömmlinge der Salicylsäure mit Chloressigester und [illegible] folgendem Verseifen gewonnen; die Ester der Säuren werden durch Na[illegible] zu Ketocumarancarbonsäureestern (s. d.) condensirt (B. **33**, 1398; C. 1[illegible] II, 461).

**Salicylsäurechlorid** $HO.C_6H_4COCl$ ist nicht bekannt. $PCl_5$ wirkt [illegible] lebhaft auf Salicylsäure ein, allein das dabei entstehende Phosphoroxychlorid setzt sich unter Salzsäureentwicklung mit dem Phenolhydroxyl um:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [2]OH\end{cases} \xrightarrow{PCl_5} C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\ [2]OH\end{cases} \xrightarrow{POCl_3} C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\ [2]OPOCl_2\end{cases}$$

es entsteht: o-**Chlorcarbonylphenyl-orthophosphorsäuredichlorid**, $Kp._{11}$ 1[illegible]. Bei der weiteren Einwirkung von $PCl_5$ tauscht dieser Körper ein Sauerstoffatom gegen zwei Chloratome aus und man erhält o-**Trichlormethylphenyl-orthophosphorsäuredichlorid** $(Cl_2PO)O[2]C_6H_4[1]CCl_3$, $Kp._{11}$ 178⁰, das mit $PCl_5$ auf 1[illegible] im geschlossenen Rohr erhitzt o-**Chlorbenzotrichlorid** $Cl[2]C_6H_4[1]CCl_3$, F. [illegible] $Kp._{11}$ 130⁰, gibt (A. **239**, 314). Aehnlich verhalten sich m- und p-Oxybenzoësäure, sowie m- und p-Kresotinsäure.

Ist dagegen das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls durch die Methyl- oder Acetylgruppe ersetzt, so entstehen mit $PCl_5$ die Cloride: **Methylsalicylsäurechlorid** (S. 283), und **Acetylsalicylsäurechlorid** $CH_3CO_2[2]C_6H_4[1]COCl$, F. 43⁰, $Kp._{12}$ 135⁰.

Führt man in die Salicylsäure Halogenatome, Nitrogruppen oder Methylgruppen ein, die sich in o-Stellung zum Phenolhydroxyl begeben, so [illegible] durch die neben dem Phenolhydroxyl stehenden Substituenten das Phenolhydroxyl vor dem Angriff des Phosphoroxychlorids geschützt und es b[illegible] sich mit Phosphorpentachlorid die freien Oxysäurechloride: o-**Kresotinsäurechlorid** $HO[2]C_6H_3[3]CH_3[1]COCl$, F. 28⁰, 3-**Chlorsalicylsäurechlorid** F. 63⁰, [3,5]-**Dichlorsalicylsäurechlorid**, F. 79⁰, und [3,5] **Dinitrosalicylsäurechlorid**, F. 70⁰ (B. **30**, 221). Der Einfluss von Substituenten neben der Phenolhydroxylgruppe macht sich in ähnlicher Weise geltend wie bei der Esterificirung der [2,6]-substituirten Benzoësäuren unter Anwendung von Alkohol und Salzsäure (vgl. S. 243).

**Salicylophosphorigsäuremonochlorid** $C_6H_4\begin{cases}[1]COO\\ [2]O\end{cases}>PCl$, F. 30⁰, Kp.[illegible] 167⁰, entsteht in glatter Umsetzung bei der Einwirkung von $PCl_3$ auf Salicylsäure bei 70⁰ (A. **239**, 301); ebenso reagiren auch alle substituirten Salicylsäuren (B. **30**, 221).

Salicylide: Ein intramoleculares Anhydrid der Salicylsäure, [illegible] Formel $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\ O\end{smallmatrix}$, kennt man nicht, dagegen sind verschiedene Polymere dieses hypothetischen einfachsten Salicylids dargestellt worden:

**Disalicylid** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.O}{O.CO}>C_6H_4$, Nadeln, F. 201⁰, entsteht beim Einleiten von Phosgen in Pyridinlösung von Salicylsäure (B. **34**, 2951).

**Tetrasalicylid** $\genfrac{}{}{0pt}{}{O.C_6H_4CO.O.C_6H_4.CO}{CO.C_6H_4O.CO.C_6H_4O}$, F. 260⁰, und **Polysalicylid** $(C_7H_4O_2)x$, F. 322—325⁰, bilden sich bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf Salicylsäure in Xylollösung; die beiden Verbindungen werden durch kochendes Chloroform getrennt, mit dem das Tetrasalicylid eine in prachtvollen, quadratischen Octaëdern krystallisirende Verbindung: **Salicylid-Chloroform** $(C_7H_4O_2)_4.2CHCl_3$ bildet, die 33 pct. Chloroform in loser Bindung als Krystall-Chloroform enthält und zur Darstellung von reinem *Chloroform* (s. Bd. I) technisch verwendet wird (Anschütz, A. **273**, 94). Aehnlich verhalten sich Kresotinsäuren und o-halogensubstituirte Salicylsäuren (B. **35**, 3644).

**Salicylsäureamid** $HO.C_6H_4CONH_2$, F. 138⁰ (B. **24**, 138); lässt man Phosgen auf eine Pyridinlösung von Salicylamid einwirken, so entsteht Salicylsäurenitril (s. u.) neben **Carbonylsalicylamid** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.NH}{O-CO}$, F. 227⁰, welches besser aus Chlorkohlensäureester mit Salicylamid in Pyridin gewonnen wird (B. **35**, 3647). Durch Brom und Alkali wird Salicylamid in Carbonylamidophenol (S. 182) umgelagert, das weiterhin zu *Dibromcarbonylamidophenol* bromirt wird (C. 1900 I, 255). **Salicylsäureanilid** $C_6H_4(OH)CONHC_6H_5$ gibt beim trockenen Erhitzen *Acridon* $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C_6H_4$, indem es sich vorher wahrscheinlich in Phenylanthranilsäure (S. 265) umlagert (B. **29**, 1189). **Salicylsäurenitril** $HO.C_6H_4CN$, F. 98⁰, aus Salicylaldoxim mit Essigsäureanhydrid (B. **26**, 2621; **27**, R. 134; **31**, 3087).

**Thiosalicylsäure** $SH[2]C_6H_4COOH$, F. 164⁰ (unscharf), entsteht aus dem *labilen* o-Sulfobenzoësäuredichlorid (S. 270) durch Reduction und geht sehr leicht in **Dithiosalicylsäure** $S_2(C_6H_4COOH)_2$ über, die auch auf anderen Wegen gewonnen wird (B. **31**, 1666; C. 1899 I, 981).

Substituirte Salicylsäuren. Von monosubstituirten Salicylsäuren entstehen die 5-Abkömmlinge am leichtesten, daneben die 3-Abkömmlinge, demnach von disubstituirten Salicylsäuren am leichtesten die 3,5-Abkömmlinge, bei denen die Substituenten in o,p-Stellung zum Phenolhydroxyl treten. 5-**Chlor-**, 5-**Brom-**, 5-**Jod-**, 5-**Nitrosalicylsäure** schmelzen bei 172⁰, 164⁰, 196⁰ und 228⁰. 3-**Chlor-**, 3-**Brom-**, 3-**Jod-** und 3-**Nitrosalicylsäure** schmelzen bei 178⁰, 220⁰, 193⁰ und 144⁰ (B. **33**, 3240). 3-Nitrosalicylsäure wird auch synthetisch aus Nitromalonaldehyd und Acetessigester (vgl. S. 36) erhalten (C. 1900 II, 560). 3,5-**Dichlor-**, 3,5-**Dibrom-**, 3,5-**Dijod-** und 3,5-**Dinitrosalicylsäure**, F. 214⁰, 223⁰, 220—230⁰ u. Z. und 173⁰; aus der 3,5-Dichlorsalicylsäure ist durch Einwirkung von Chlorid auf Silbersalz das Anhydrid, F. 187⁰, erhalten worden (B. **30**, 223).

3-**Amidosalicylsäure** $NH_2[3]C_6H_3[2](OH)COOH$, s. J. pr. Ch. [2] **61**, 532. 5-**Amidosalicylsäure** $NH_2[5]C_6H_3[2](OH)COOH$ wird zweckmässig durch Reduction von Benzolazosalicylsäure $C_6H_5N_2C_6H_3(OH)COOH$ dargestellt; sie gibt durch Diazotiren und schrittweise Combination mit α-Naphtylamin und mit α-Naphtolsulfosäure das Diamantschwarz; bei der Reduction der Diazoverbindung entsteht: **Hydrazinsalicylsäure** $NH_2NHC_6H_3(OH)COOH$, F. 148⁰ (B. **32**, 81; C. 1900 I, 205). 5-**Diaethylglycocollamidosalicylsäuremethylester**

$(C_2H_5)_2NCH_2CO.NH.C_6H_3(OH)COOCH_3$ wird unter dem Namen *Nirvanin* als lokales Anaestheticum empfohlen (A. **311**, 154).

**Sulfosalicylsäure** $(SO_3H)C_6H_3(OH)COOH$ und **Nitrosulfosalicylsäure** s. B. **33**, 3238; J. pr. Ch. [2] **61**, 545. **Amidosulfosalicylsäure** entsteht aus Nitrosalicylsäure mit Natriumbisulfit (C. 1901 II, 716).

m-**Oxybenzoësäure** $HO[3]C_6H_4[1]CO_2H$, F. 200°, sublimirt; m-**Methoxybenzoësäure** $CH_3O[3]C_6H_4COOH$, F. 110°, aus m-Methoxykresol durch Oxydation mit $MnO_4K$ (B. **36**, 1805).

p-**Oxybenzoësäure** $HO[4]C_6H_4[1]CO_2H$ schmilzt wasserfrei bei 210° unter theilweiser Zersetzung in $CO_2$ und Phenol; Methylester. F. 131°, Kp. 270—280° (B. **27**, R. 570). m- und p-Oxybenzoësäure entstehen aus den entsprechenden Amido- und Halogenbenzoësäuren nach den Bildungsweisen 1. und 2. S. 281. Ueber die Bildung der p-Oxybenzoësäure aus Phenol neben Salicylsäure nach den Bildungsweisen 7. und 8. s. S. 281. Die p-Oxybenzoësäure entsteht auch aus vielen Harzen beim Schmelzen mit Kalihydrat. Ueber das Verhalten von m- und p-Oxybenzoësäure gegen $PCl_5$ s. Salicylsäurechlorid S. 284. Ueber die Einwirkung von Chlor auf die drei Oxybenzoësäuren s. A. **261**, 236. m-**Oxy-p-amido-** und m-**Amido-p-oxybenzoësäuremethylester**, F. 121° und 111°, sind unter den Namen *Orthoform* und *Orthoform neu* als Lokalanaesthetica im Handel (A. **311**, 26).

**Anissäure,** p-*Methoxybenzoësäure* $CH_3O[4]C_6H_4[1]CO_2H$, F. 184°, Kp. 280°, ist mit der Benzoësäure und der Salicylsäure eine der am längsten bekannten Säuren, sie ist isomer mit dem Salicylsäuremethylester und den anderen Monomethylverbindungen der Oxybenzoësäuren überhaupt, sowie mit den Oxyphenylessigsäuren. Von der Anissäure sind, da sie sehr leicht zugänglich ist, zahlreiche Umwandlungsproducte bekannt geworden. Sie entsteht durch Oxydation von *Anethol*, dem Hauptbestandtheil des Anisöls und einigen anderen aetherischen Oelen, die Anethol (s. d.) enthalten, mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch. Synthetisch entsteht sie u. a. aus p-Bromanisol, Mg und $CO_2$ (C. 1903 I, 636).

**Nitril**, F. 60°, Kp. 257°, entsteht aus p-Nitrobenzonitril mit Natriummethylat, sowie aus Anisamid mit $PCl_5$ und aus Anisol, Bromcyan und Aluminiumchlorid (B. **33**, 1056; **36**, 648; C. **1900** I, 130).

Geschichte. Die Anissäure wurde **1839** von Cahours durch Oxydation von Anisöl entdeckt (A. **41**, 66). Kolbe betrachtete sie zuerst als Methoxybenzoësäure, da sie bei der Destillation mit Aetzbaryt in $CO_2$ und *Anisol* (S. 173) zerfällt. Saytzew fand 1863, dass die Anissäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure eine von der Salicylsäure verschiedene, mit ihr isomere Säure gab (A. **127**, 129), in der man später die p-Oxybenzoësäure erkannte. Ladenburg lehrte 1867 die Anissäure durch Verseifen des Dimethylaetheresters der p-Oxybenzoësäure darstellen (A. **141**, 241).

**Oxytoluylsäuren** oder **Kresotinsäuren** $CH_3C_6H_3(OH)CO_2H$. Alle 10 theoretisch denkbaren sind bekannt (B. **16**, 1966). Sie sind isomer mit den drei Oxyphenylessigsäuren (S. 287), den drei Oxymethylbenzoësäuren, den Benzylalkoholcarbonsäuren und der Phenylglycolsäure oder Mandelsäure.

wurden von den Toluylsäuren ausgehend nach den Bildungsweisen 1. und 2. erhalten, aus Oxyaldehyden nach Bildungsweise 5, aus den Kresolen nach Bildungsweisen 7. und 8. (S. 281).

3-, 4-, 5- und 6-**Methylhomosalicylsäure** . . F. 163⁰, 177⁰, 151⁰ und 168⁰.
2-, 4-, 5- und 6-**Methylhomo-m-oxybenzoësäure** » 183⁰, 206⁰, 208⁰ und 172⁰.
2- und 3-**Methylhomo-p-oxybenzoësäure** » 177⁰ und 172⁰.

Diejenigen Isomeren, in denen sich das Hydroxyl zum Carboxyl in Orthostellung befindet, werden ähnlich der Salicylsäure durch Eisenchlorid violett gefärbt, sind in kaltem Chloroform leicht löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Verhalten gegen $PCl_5$, $PCl_3$, $POCl_3$ s. S. 284. Die 3-Methyl-homosalicylsäure gibt ein dem Salicylid-Chloroform (S. 285) entsprechendes **o-Homosalicylid-** oder **o-Kresotid-Chloroform** (A. **273**, 88). Die 5-Methyl-m-oxybenzoësäure, welche s y n t h e t i s c h aus Acetonoxalester mit Barytwasser erhalten wurde (B. **22**, 3271), gibt beim Nitriren die **Nitrococcussäure** oder 2,4,6-*Trinitro*-m-*oxy*-m-*toluylsäure*, F. 180⁰, die auch durch Oxydation der *Carminsäure* (s. d.), des Farbstoffes der rothen Cochenille, entsteht (B. **26**, 2648). Durch Reduction mit Natrium und Amylalkohol geben die drei isomeren Kresotinsäuren oder besser deren Dibromsubstitutionsproducte unter Ringspaltung: α-, β- und γ-Methylpimelinsäure (A. **295**, 173; vgl. S. 41).

o- und p-**Oxymesitylensäure** $HO.C_6H_2[3,5](CH_3)_2CO_2H$, F. 179⁰ und 223⁰ (A. **206**, 197; **311**, 372).

**Trimethyloxybenzoësäuren** (B. **21**, 884) und **Aethylmethyloxybenzoësäuren** (A. **195**, 284) sind ebenfalls bekannt geworden. Durch Schmelzen von Carvacrol und Thymol (S. 171) mit Kali entstehen die entsprechenden Isopropyloxybenzoësäuren, die **Thymo-** und die **Iso-oxycuminsäure**, F. 142⁰ und 94⁰ (B. **19**, 3307). Isomere p-Methylisopropyloxybenzoësäuren $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(OH)COOH$: **Thymotin-** und **Carvacrotinsäuren** sind aus Thymol und Carvacrol durch Einführung der $CO_2$-Gruppe gewonnen worden; Derivate der Thymotinsäure s. B. **28**, 2795.

An die alkylsubstituirten Oxybenzoësäuren schliessen sich die **Oxyphenylfettsäuren**; sie entstehen 1. aus den entsprechenden Amidophenylfettsäuren durch Diazotirung und Zerlegung der Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser; 2. aus den Oxybenzylcyaniden durch Verseifung. Die o-Oxysäuren, bei denen sich die Phenolhydroxylgruppe in γ- oder δ-Stellung zur Carboxylgruppe befindet, sind im Gegensatz zu den entsprechenden o-Amidofettsäuren (S. 267) existenzfähig, aber sie spalten beim Erhitzen Wasser ab und bilden γ- und δ-L a c t o n e (vgl. Bd. I).

**Oxyphenylessigsäuren** $HO.C_6H_4CH_2CO_2H$ sind isomer mit den 10 Oxytoluylsäuren (s. d.), den 3 Oxymethylbenzoësäuren und den Mandelsäuren. Die o-Oxyphenylessigsäure, die zu dem Oxindol (S. 267) und dem Isatin (s. d.) in naher Beziehung steht, entsteht auch aus der o-Oxymandelsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff, ferner durch Spaltung des *Cumarons* (S. 272) und des *α-Chlorcumarons* mit alkoh. Kali, sowie schliesslich durch Reduction des *α-Nitrocumarons* mit Zinn und Salzsäure (B. **34**, 1806; **35**, 1640). Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt. Beim Erhitzen geht sie in ihr Lacton (S. 288) über. Die p-Oxyphenylessigsäure findet sich im Harn und entsteht auch bei der Spaltung der Eiweisskörper, sowie des im weissen Senfsamen vorkommenden *Sinalbins* (B. **22**, 2137):

o-, m-, p-**Oxyphenylessigsäure**, F. 144⁰, 129⁰ und 148⁰.
m- und p-**Oxyphenylacetonitril**, F. 52⁰ und 69⁰ (B. **22**, 2139).

**5,2-Nitrooxyphenylessigsäure** $C_6H_3[5]NO_2[2](OH)CH_2COOH$, F. 1..., wird synthetisch durch Condensation von Nitromalonaldehyd und Lävulinsäure (S. 36) gewonnen (C. 1900 II, 560).

**Oxyphenylpropionsäuren.** Von den sechs theoretisch möglichen Oxyphenylpropionsäuren sind vier bekannt:

**p-Oxyhydratropasäure** $HO.[4]C_6H_4[1]CH<^{CO_2H}_{CH_3}$, F. 129°, aus p-Amidohydratropasäure, sowie aus p-Methoxyhydratropasäure, dem Oxydationsproduct von p-Methoxyhydratropaaldehyd (S. 278), wurde früher für identisch gehalten mit **Phloretinsäure,** welche neben Phloroglucin durch Spaltung des **Phloretins** oder **Phloretinsäurephloroglucinesters** $(HO)_2C_6H_3O.COC_2H_4C_6H_4$ OH, F. 254°, mit Kalilauge erhalten wird. Nach neueren Untersuchungen ist indessen die Phloretinsäure p-Hydrocumarsäure (B. **27**, 1631, 2686; C. 1900 I, 328, 476; 1901 I, 1160; 1902 I, 1056).

**Hydrocumarsäuren** oder **β-Phenolpropionsäuren** $HO.C_6H_4CH_2$ $CH_2CO_2H$ entstehen aus den entsprechenden Cumarsäuren, den Oxyzimmtsäuren oder *β*-Oxyphenylacrylsäuren durch Reduction mit Natriumamalgam.

**o-Hydrocumarsäure** oder **Melilotsäure,** F. 81°, findet sich in freiem Zustand und verbunden mit Cumarin, dem o-Oxyzimmtsäurelacton, aus dem sie auch durch Reduction erhalten werden kann, im Steinklee, *Melilotus officinalis*. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid bläulich gefärbt. Beim Erhitzen geht sie in ihr Lacton, das Hydrocumarin, über. Mit Kalihydrat geschmolzen gibt sie Salicylsäure.

m- und **p-Hydrocumarsäure,** F. 111° und 128°. Die p-Hydrocumarsäure entsteht auch durch Fäulniss von Tyrosin; über ihre Identität mit Phloretinsäure s. o.

*γ*- und *δ*-**Lactone** der o-**Oxyphenylfettsäuren** entstehen durch Destillation dieser Säuren, sie entsprechen den S. 267 beschriebenen *γ*- und *δ*-Lactamen.

**o-Oxyphenylessigsäurelacton** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2CO\\ [2]O—\end{cases}$, F. 49°, lab. Mod. F. ..., Kp. 248—252°, gibt mit $PCl_5$ *a-Chlorcumaron* (S. 287) (A. **318**, 84).

**Hydrocumarin,** *β*-**o-Oxyphenylpropionsäurelacton** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2CH_2\\ [2]O——\end{cases}$, F. 25°, Kp. 272°, geht beim Kochen mit Wasser in die Säure über, durch deren Destillation es entsteht.

B. **Dioxymonocarbonsäuren** entstehen nach denselben Bildungsweisen wie die aromatischen Monooxycarbonsäuren. Die Carboxylgruppe lässt sich noch leichter in die Dioxybenzole als in die Monoxybenzole einführen, schon durch Erhitzen mit einer Lösung von Ammonium- oder Kaliumcarbonat auf 100° oder 13.. (B. **18**, 3202; **19**, 2318). Beim Erhitzen zerfallen die Dioxybenzoësäuren in $CO_2$ und Dioxybenzole.

**Dioxybenzoësäuren.** Die sechs denkbaren Isomeren sind bekannt. Die wichtigste Dioxybenzoësäure ist die

**Protocatechusäure,** 3,4-*Dioxybenzoësäure* $(HO)_2[3,4]C_6H_3[1]CO_2H$ $+ H_2O$, gelbe Nadeln; schmilzt wasserfrei bei 199° (C. 1900 I, 1289) und zersetzt sich in Brenzcatechin und Kohlensäure. Sie

findet sich in den Früchten von *Illicium religiosum*. Sie ist aus vielen Triderivaten des Benzols, die zu einer Seitenkette in 3,4-Stellung substituirende Gruppen enthalten, durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt worden, z. B. aus den betreffenden Brom- und Jod-p-oxybenzoësäuren, p- und m-Kresolsulfosäuren, Sulfo-p- und Sulfo-m-oxybenzoësäuren, aus Eugenol, Piperinsäure (vgl. auch Piperonylsäure S. 290) u. a. m. Auch aus verschiedenen Harzen, wie Benzoë, Asa foetida, Myrrha und besonders aus Kino entsteht sie beim Schmelzen mit Kalihydrat oder Aetznatron; aus dem letzteren Harz kann sie so leicht in grösserer Menge gewonnen werden (A. **177**, 188). Vgl. w. u. Phloroglucinaether der Protocatechusäure.

Sie bildet sich auch durch Einwirkung von Brom auf eine wässerige Chinasäurelösung. Erhitzt man Brenzcatechin mit Ammoniumcarbonatlösung auf 140°, so entstehen die beiden möglichen Brenzcatechinmonocarbonsäuren.

Eisenchlorid färbt die Lösung grün; nach Zusatz sehr verdünnter Sodalösung wird sie blau, später roth (ähnlich reagiren alle Derivate mit dem Protocatechusäurerest $(OH)_2C_6H_3.C$ (B. **14**, 958). Eisenoxydulsalze färben ihre Salzlösungen violett. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht aber alkalische Kupferlösung. Beim Kochen mit wässeriger Arsensäure entsteht Diprotocatechusäure $C_{14}H_{10}O_7$, eine Gerbsäure, die der gewöhnlichen Gerbsäure (S. 294) sehr ähnlich ist, aber durch Eisenoxyd grün gefärbt wird. Mit p-Oxybenzoësäure bildet sie in aequimolecularen Verhältnissen eine Verbindung (A. **184**, 276; **280**, 18).

Ueber die Umwandlung substituirter Protocatechusäuren durch Oxydation mit Salpetersäure in Abkömmlinge des β-Naphtochinons s. Naphtalinringbildungen.

Phenolaether der Protocatechusäure sind:

| $C_6H_3\{[1]CO_2H,\ [3]OCH_3,\ [4]OH\}$ | $C_6H_3\{[1]CO_2H,\ [3]OH,\ [4]OCH_3\}$ | $C_6H_3\{[1]CO_2H,\ [3]OCH_3,\ [4]OCH_3\}$ | $C_6H_3\{[1]CO_2H,\ [3]O,\ [4]O > CH_2\}$ | $C_6H_3\{[1]CO_2H,\ [3]OCH_2,\ [4]OCH_2\}$ |
|---|---|---|---|---|
| Vanillinsäure | Isovanillinsäure | Veratrumsäure | Piperonylsäure | Aethylenprotocatechusäure. |

Diese Alkyl- und Alkylenaethersäuren entstehen aus Protocatechusäure durch Behandlung mit $CH_3J$, $CH_2J_2$ und $CH_2Br.CH_2Br$ und Kalilauge, sowie durch Oxydation der entsprechenden Aether des Protocatechualdehydes. Man gewinnt aus ihnen durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° die Protocatechusäure zurück, wobei die Dimethylaethersäure zunächst die beiden Monomethylaethersäuren gibt, der Methylenaether aber, die Piperonylsäure, neben Protocatechusäure Kohlenstoff abscheidet:

$$CO_2H.C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 = CO_2H.C_6H_3{<}^{OH}_{OH} + C.$$

Beim Erhitzen mit Kalk oder Baryt zerfallen die Alkylaethersäuren in $CO_2$ und die Alkylbrenzcatechinaether.

**Vanillinsäure**, m-*Methyl-protocatechusäure*, F. 211°, sublimirt. Sie entsteht auch durch energische Oxydation ihres Aldehydes Vanillin (S. 278), also

auch von Coniferin, ferner durch Spaltung der **Acetvanillinsäure,** 142⁰, F. ... Oxydationsproduct von Aceteugenol, Acetferulasäure und Acethomovanillinsäure mit $MnO_4K$. Nitril, F. 87⁰ (B. **24**, 3654).

**Isovanillinsäure,** p-*Methyl-protocatechusäure,* F. 250⁰, wurde zuerst aus der Hemipinsäure (S. 308), oder 4,5-Dimethoxy-o-phtalsäure durch Erhitzen mit Salzsäure erhalten.

**Veratrumsäure,** 3,4-*Dimethoxybenzoësäure,* F. 179⁰, kommt zugleich mit dem Alkaloïd *Veratrin* in dem Sabadillsamen von *Veratrum Sabadilla* vor. **Diaethylprotocatechusäure,** F. 149⁰.

**Piperonylsäure,** *Methylenprotocatechusäure,* F. 228⁰, ist auch durch Oxydation der aus dem Safrol zunächst entstehenden α-Homopiperonylsäure erhalten worden, sowie aus Piperonal und aus Protocatechusäure (s. d.). Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure (s. o.). Nitril, F. 95⁰ (B. **24**, 3656). **Aethylen-protocatechusäure,** F. 133⁰.

Abkömmlinge der Protocatechusäure sind vielleicht einige Pflanzenstoffe, die mit Kalihydrat verschmolzen in Phloroglucin (S. 197) und Protocatechusäure zerfallen und andererseits in ihrem Verhalten der der Pyron-gruppe angehörigen Körperklasse der *Flavone* (s. d.) nahestehen: **Luteolin** $C_{15}H_{10}O_6$ (B. **29**, R. 647, 848; **30**, 656), gelber Farbstoff, der aus dem Wau *(Reseda luteola)* bereitet wird und sich mit Eisenchlorid grün färbt, ferner zu den *Gerbstoffen* gerechneten Pflanzenstoffe: **Catechin** $C_{15}H_{14}O_6+4H_2O$ (B. **35**, 2408; **36**, 101) aus Catechu, und **Maclurin** oder **Moringagerbsäure** $C_{13}H_{10}O_6+H_2O$, aus Gelbholz, *Morus tinctoria* (vgl. S. 294). Ein Homologes der Protocatechusäure scheint die Proteasäure $C_9H_{10}O_4$ zu sein, die im Zuckerbusch *Protea mellifera* vorkommt (B. **29**, R. 415).

**Brenzcatechin-o-carbonsäure,** 2,3-*Dioxybenzoësäure* $(HO)_2C_6H_3CO_2H+2H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 199⁰, zerfällt leicht in $CO_2$ und Brenzcatechin, aus dem sie neben Protocatechusäure mit Ammoniumcarbonat entsteht (A. **2..** 116). Auch aus 3-Jodsalicylsäure durch Schmelzen mit Kali.

**Resorcinmonocarbonsäuren.** Von den drei Isomeren entsteht die sym. Dioxybenzoësäure aus sym. Disulfobenzoësäure (S. 271) mit Kali, die beiden anderen aus Resorcin mit Ammoniumdicarbonat- oder Kaliumdicarbonatlösung (B. **18**, 1985; **13**, 2379).

Die α-Verbindung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, die β-Verbindung dunkelroth, die γ-Verbindung blauviolett.

α-**Resorcylsäure,** 3,5-*Dioxybenzoësäure* $(HO)_2C_6H_3CO_2H+1\frac{1}{2}H_2O$ schmilzt bei 233⁰. Sie bildet mit Schwefelsäure erhitzt: *Anthrachryson* (s. d.).

β-**Resorcylsäure,** 2,4-*Dioxybenzoësäure* $+3H_2O$, F. 213⁰ (wasserfrei). Aether und Ester der Säure s. B. **28**, R. 1051; **29**, R. 30; C. 1903 I. 5.. Mit Chlor in Eisessig behandelt geht sie in Hexachlor-m-diketo-R-hexen über (B. **25**, 2687). Nitril, F. 175⁰. γ-**Resorcylsäure,** 2,6-*Dioxybenzoësäure* schmilzt unter Spaltung in $CO_2$ und Resorcin bei 148—167⁰.

**Gentisinsäure,** *Hydrochinoncarbonsäure,* 2,5-*Dioxybenzoësäure,* F. 20.., zerfällt bei 215⁰ in $CO_2$ und Hydrochinon. Sie ist zuerst aus *Gentisin* (s. d.), einem Xanthonderivat, durch Schmelzen mit Kali neben Phloroglucin erhalten worden. Sie entsteht auch aus Hydrochinon, aus Gentisinaldehyd (S. 27.) (B. **14**, 1988) und aus 5-Brom, 5-Jod- oder 5-Amidosalicylsäure. Durch Eisenchlorid wird sie tiefblau gefärbt und in $CO_2$ und Chinon zerlegt (B. **18**, 349..).

**Dioxytoluylsäuren** $(HO)_2C_6H_2(CH_3)CO_2H$ sind mit den Dioxyphenylessigsäuren isomer. Von den bekannten Dioxytoluylsäuren ist die Orsellinsäure zu erwähnen.

**Orsellinsäure,** 2,6 *Dioxy*-p-*toluylsäure* schmilzt bei 176° unter Zerfall in $CO_2$ und Orcin (S. 193). Sie entsteht aus der Orsellsäure (s. u.) durch Kochen mit Wasser und aus Erythrin mit Barytwasser. Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt.

**Orsellsäure, Diorsellinsäure** oder Lecanorsäure $C_{16}H_{14}O_7$, F. 153°, ein aetherartiges Anhydrid der Orsellinsäure $(HO)_2C_6H_2(CH_3).CO.OC_6H_2(OH)(CH_3)CO_2H$ (?) findet sich in verschiedenen Flechten der Gattungen *Roccella* und *Lecanora*. Sie geht durch Kochen mit Wasser in Orsellinsäure über.

**Erythrin** oder **Erythrinsäure** $C_{20}H_{22}O_{10} + 1^1/_2H_2O$ ist Diorsellinsäure-erythritester. Es findet sich in der Flechte *Roccella fuciformis*, welche zur Orseillefabrication dient, und wird daraus mit Kalkmilch ausgezogen. Durch Ammoniak wird es an der Luft roth gefärbt. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Orsellinsäure und **Pikroerythrin** $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O$, das sich beim Kochen mit Barytwasser in Erythrit, $CO_2$ und Orcin spaltet:

Erythrin $C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O = (HO)_2C_6H_2(CH_3)CO_2H + C_{12}H_{16}O_7$ Pikroerythrin
$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = (HO)_2C_6H_3CH_3 + CO_2 + C_4H_6(OH)_4$ Erythrit.

**Everninsäure** $C_9H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H(CH_3)_2CO_2H$ (?), F. 157°, entsteht neben Orsellinsäure aus der in der Flechte *Evernia prunastris* vorkommenden Evernsäure beim Kochen mit Baryt. Sie wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

**Dioxydurylsäure,** *Pseudocumohydrochinoncarbonsäure* $(HO)_2[2,5]C_6[3,4,6](CH_3)_3CO_2H$ schmilzt rasch erhitzt bei 210°, entsteht durch Reduction aus: **Durylsäurechinon,** *Pseudocumochinoncarbonsäure* $O_2[2,5]C_6[3,4,6](CH_3)_3CO_2H$, Zersg. 130°; die Säure wird aus Diamidodurylsäure durch Eisenchlorid in salzsaurer Lösung erhalten (A. **237**, 11).

**Dioxyphenylfettsäuren.** Unter diesen sind einige Dioxyphenylessigsäuren und Dioxyphenylpropionsäuren von Interesse.

*α*-**Homoprotocatechusäure** und ihre Aethersäuren haben dieselbe Stellung der substituirenden Gruppen, wie die Protocatechusäure und deren Aethersäuren:

| | | |
|---|---|---|
| $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2CO_2H\\ [3]OH\\ [4]OH\end{cases}$ | $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2CO_2H\\ [3]OCH_3\\ [4]OH\end{cases}$ | $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2CO_2H\\ [3]O\\ [4]O\end{cases}>CH_2$ |
| α-Homoprotocatechusäure, F. 127° | α-Homovanillinsäure. F. 142° | α-Homopiperonylsäure, F. 127°. |

Die Acet-*α*-homovanillinsäure und die *α*-Homopiperonylsäure entstehen bei gemässigter Oxydation von Aceteugenol (s. d.) und Safrol (s. d.) mit $MnO_4K$. Aus der bei 140° schmelzenden Acet-α-homovanillinsäure wird durch Natronlauge die *α*-Homovanillinsäure und daraus mit Salzsäure bei 180° die *α*-Homoprotocatechusäure erhalten (B. **10**, 207; **24**, 2882).

2,5-**Dioxyphenylessigsäure,** *Homogentisinsäure*, F. 147°, findet sich im Menschenharn bei Alkaptonurie; krystallisirt mit $1H_2O$ und ist auch synthetisch aus dem entsprechenden Dimethoxyphenylacetonitril, dem Einwirkungsproduct von KCN auf Dimethoxybenzylchlorid, bereitet worden (S. 275).

Sym. **Dioxyphenylessigsäure** $(HO)_2[3,5]C_6H_3[1]CH_2CO_2H + H_2O$, F. 54° (vgl. B. **31**, 2016), entsteht durch Alkalien aus Dioxyphenylessigdicarbonsäureester $(CO_2C_2H_5)_2C_6H[3,5](OH)_2[1]CH_2CO_2C_2H_5$, F. 98°, dem Condensationsproduct von Acetondicarbonsäureester mit Natrium (vgl. C. 1899 II, 189; 1901 II, 963). Beim Erhitzen ihres Silbersalzes bildet sich Orcin.

**Hydrokaffeesäure** oder *β*-3,4-*Dioxyphenylpropionsäure* entspricht, wie die α-Homoprotocatechusäure, in der Stellung der substituirenden Gruppen der Protocatechusäure:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2CH_2CO_2H\\ [3]OCH_3\\ [4]OCH_3\end{cases}$ | $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2CH_2CO_2H\\ [3]OCH_3\\ [4]OH\end{cases}$ | $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2CH_2CO_2H\\ [3]OH\\ [4]OCH_3\end{cases}$ | $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2CH_2CO_2H\\ [3]O\\ [4]O\end{cases}>CH_2$ |
| Hydrokaffeedimethyl-aethersäure, F. 96° | Hydroferulasäure, F. 89° | Hydroisoferulasäure, F. 164° | Hydrokaffeemethylenaethersäure, F. [illegible] |

Die Hydrokaffeesäure selbst und ihre Aethersäuren entstehen aus den entsprechenden [3,4]-Dioxyzimmtsäure oder Kaffeesäure und ihren Derivaten der Ferula- und Isoferulasäure, durch Reduction mit Natriumamalgam (B. 11, 650; **13**, 758), die Methylenaethersäure auch durch Oxydation der Hydropiperinsäure (s. d.) (B. **20**, 421). Die Hydrokaffeesäure färbt sich mit Eisenchlorid wie die Protocatechusäure (S. 288).

**Hydroumbellsäure**, *β-2,4-Dioxyphenylpropionsäure* $(HO)_2[2,4]C_6H_3CH_2CH_2$ $CO_2H$ zersetzt sich bei 110°. Sie entsteht aus Umbelliferon, dem δ-Lacton der [2,4]-Dioxyzimmtsäure mit Natriumamalgam; sie wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

**4c. Trioxybenzoësäuren** $(HO)_3C_6H_2CO_2H$. Von den sechs theoretisch möglichen Isomeren sind drei bekannt. Die wichtigste ist die

**Gallussäure** $(HO)_3[3,4,5]C_6H_2CO_2H + H_2O$. Sie schmilzt und zersetzt sich gegen 220° in $CO_2$ und Pyrogallol. Sie findet sich in freiem Zustand in *Thee*, in *Divi-divi*, den Früchten von *Caesalpinia coriaria*, in den Granatwurzeln und vielen anderen Pflanzen. Man gewinnt sie aus der gewöhnlichen Gerbsäure, dem *Tannin*, durch Kochen mit verdünnten Säuren. Künstlich entsteht sie aus der Brom-sym-dioxybenzoësäure und Bromprotocatechusäure beim Schmelzen mit Kali.

Die Gallussäure krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Sie löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Sie schmeckt schwach säuerlich zusammenziehend. Sie reducirt Gold- und Silbersalze, worauf ihre Anwendung in der Photographie beruht. Eisenchlorid fällt aus ihrer Lösung einen blauschwarzen Niederschlag. Die Alkalisalze absorbiren Sauerstoff aus der Luft und färben sich braun.

Beim Erhitzen von Gallussäure mit Schwefelsäure geht sie in *Rufigallussäure* (s. d.), ein Anthracenderivat, über. Durch Oxydation mit Arsensäure oder Jod entsteht *Ellagsäure* $C_{14}H_6O_8$, die wahrscheinlich als das Dilacton einer Hexaoxydiphenyldicarbonsäure $\begin{matrix}CO.C_6H(OH)_2.O\\ \vdots \qquad\qquad \vdots\\ O-C_6H(OH)_2.CO\end{matrix}$ zu betrachten ist (B. **8**, 212). In alkalischer Lösung wird die Gallussäure in *Galloflavin* (s. d.), einen gelben Farbstoff der Xanthongruppe, übergeführt. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat wird sie aufgespalten zu Isotrichlorglycerinsäure oder Trichloroxytraubensäure (Bd. I).

**Basisch gallussaures Wismuth** $(HO)_3.C_6H_2CO_2Bi(OH)_2$ findet unter dem Namen *Dermatol* als geruchloses Trockenantisepticum Verwendung.

**Gallussäureaethylester** $(HO)_3C_6H_2CO_2C_2H_5$, F. 141°, wasserfrei.

**Trimethyl-** und **Triaethylgallusaethersäure** $(R'O)_3C_6H_2CO_2H$, F. 16[illegible] und 112°. Die Trimethylaethersäure liefert beim Erhitzen mit Salzsäure

3,5-**Dimethylgallusaethersäure** $HO[4](CH_3O)_2[3,5]C_6H_2COOH$, F. 202°, welche mit der *Syringasäure* (aus Syringin) identisch ist und auch aus Sinapinsäure oder Oxydimethoxyzimmtsäure durch Oxydation entsteht. 4-**Methylgallusaethersäure**, F. 240°, aus Gallussäure mit Dimethylsulfat (B. **36**, 215, 660). **Methylenmethylgallusaethersäure, Myristicinsre** $(CH_3O)(CH_2O_2).C_6H_2CO_2H$, F. 130—135° (B. **24**, 3821). **Triacetylgallussäure**, F. 170° u. Z.

**Gallussäureanilid**, *Gallanol*, hat als Arzneimittel Verwendung gefunden, ebenso **Dibromgallussäure**, *Gallobromol*, F. 140°. Weitere Abkömmlinge der Gallussäure s. C. 1899 I, 425; 1901 I, 829.

**Pyrogallolcarbonsäure** $(HO)_3[2,3,4]\text{-}C_6H_2CO_2H + {}^1/_3H_2O$ entsteht aus Pyrogallol (S. 196) durch Kochen mit Kaliumbicarbonat (B. **18**, 3205). Sie zersetzt sich bei 195—200° und sublimirt im Kohlensäurestrom unzersetzt. Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt. Triaethylaethersäure $(C_2H_5O)_3C_6H_2CO_2H$, F. 105°, entsteht durch Oxydation von Triaethyldaphnetinsäure (s. d.).

**Phloroglucincarbonsäure** $(HO)_3[2,4,6]C_6H_2CO_2H + H_2O$, zerfällt schon gegen 100° in $CO_2$ und Phloroglucin (S. 197), aus dem sie durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung entsteht (B. **18**, 1323). **Aether** der Phloroglucincarbonsäure s. C. 1903 I, 966.

Eine **Oxyhydrochinoncarbonsäure** $(OH)_3[1.2,4]C_6H_2COOH$, F. 217° bis 218° u. Z., entsteht aus Oxyhydrochinon beim Kochen mit Bicarbonatlösung unter Durchleiten von $CO_2$ (B. **34**, 2840).

**Triaethyloxyhydrochinonaethersäure** $(C_2H_5O)_3[2,4,5]C_6H_2CO_2H$, F. 134°, aus $\alpha$- oder $\beta$-Aesculetintriaethylaethersäure mit $MnO_4K$ (B. **16**, 2113). **Trimethyloxyhydrochinonaethersäure**, *Asaronsäure*, F. 144°, wird auch durch Oxydation des synthetischen Asarylaldehydes (S. 280) erhalten (B. **32**, 290).

**Iridinsäure**, $\alpha$-*Homodimethylgallusaethersäure* $(CH_3O)_2(HO)[3,4,5]C_6H_2CH_2CO_2H$, F. 118°, entsteht aus Irigenin durch Spaltung mit Barythydrat neben Ameisensäure und Iretol (B. **26**, 2015).

Anhang: **Gerbsäuren.** Unter Gerbstoffen oder Gerbsäuren versteht man im Pflanzenreiche sehr verbreitete Substanzen, welche in Wasser löslich, herb zusammenziehend schmecken, durch Eisenoxydulsalze dunkelblau oder grün gefärbt werden, daher zur Tintebereitung dienen, Leimlösung fällen und mit thierischen Häuten eine Verbindung unter Bildung von Leder eingehen. Durch Bleiacetat werden sie aus der wässerigen Lösung gefällt.

Einige dieser Gerbsäuren scheinen Glycoside (d. h. aetherartige Verbindungen mit Zuckerarten) der Gallussäure, bezw. von Deshydratationsproducten derselben, zu sein. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfallen sie in Gallussäure und Traubenzucker. Andere enthalten anstatt Traubenzucker Phloroglucin (S. 197). Beim Schmelzen mit Kalihydrat bilden die Gerbsäuren meist Protocatechusäure und Phloroglucin.

Die Constitution der meisten hierhergehörigen Verbindungen ist noch unaufgeklärt. Systematik der Gerbstoffe s. C. 1899 I, 559.

**Gallusgerbsäure, Tannin** findet sich in grosser Menge, gegen 50 pct., in den Galläpfeln, pathologischen Concretionen an Eichenarten, *Quercus infectoria*, entstanden durch den Stich von Insecten; ferner im Sumach, *Rhus coriaria*, im Thee und a anderen Pflanzen.

Am leichtesten gewinnt man das Tannin aus den Galläpfeln. Fein zertheilte Galläpfel werden mit einem Gemenge von Aether und Alkohol ausgezogen. Die Lösung trennt sich in zwei Schichten, von denen die untere, wässerige, hauptsächlich Tannin enthält. Durch Verdunsten derselben erhält man das Tannin. Zur weiteren Reinigung kann man die Auflösung in Amylalkohol [illegible] Aether mit Benzin (B. **31**, 3169) fractionirt fällen.

Die reine Gallusgerbsäure ist eine farblose, glänzende amorphe Masse, welche in Wasser leicht löslich ist, wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Aus der wässerigen Lösung wird sie durch viele Salze, wie Kochsalz, gefällt und kann derselben auch durch Schütteln mit Essigsäureester entzogen werden. Die Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt (Tinte). Durch thierische Häute wird sie der Lösung vollständig entzogen; durch Leimlösung wird sie gefällt. Es beruhen hierauf Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Tannins. Das gewöhnliche Tannin ist optisch aktiv, $[\alpha]_D =$ ca. $+ 60^0$, ist aber nicht einheitlich, da sich ein stärker drehender Antheil, $[\alpha]_D = +$ [illegible] daraus abscheiden lässt. Von den Digallussäuren $C_{14}H_{10}O_9$, welche aus Gallussäure mit $POCl_3$ oder Arsensäure erhalten [illegible] früher für identisch mit Tannin gehalten wurden, unterscheidet es sich ausser durch die optische Aktivität durch sein bedeutend geringeres electrisches Leitvermögen, sowie durch die Eigenschaft, durch Arsensäure coagulirt zu werden. Moleculargrösse sowohl wie Constitutionsformel des Tannin sind noch unbestimmt (B. **31**, 3167).

Ueber **Gallylgallussäure** $C_{14}H_{10}O_9$, eine Ketongerbsäure, die ein Oxim und Phenylhydrazon bildet, s. B. **22**, R. 754; **23**, R. 24.

Verschiedene andere in den Pflanzen vorkommende Gerbsäuren sind nur wenig untersucht; es seien erwähnt:

Kinogerbsäure bildet den Hauptbestandtheil des Kino, des eingetrockneten Saftes von *Pterocarpus erinaceus* und *Coccoloba uvifera*. Ihre Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali bildet sie Phloroglucin.

Catechugerbsäure findet sich im Catechu, dem Extracte von *Mimosa Catechu*. Wird durch Eisenoxydsalze schmutzig grün gefärbt (vgl. S. [illegible]). Zugleich mit ihr ist im Catechu auch Catechin oder Catechinsäure $C_{15}H_{14}O_6 + 4H_2O$ (S. 290) enthalten.

Moringagerbsäure, Maclurin $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$ findet sich im Gelbholz von *Morus tinctoria*, welchem sie, zugleich mit Morin, durch heisses Wasser entzogen wird. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Morin aus; aus der concentrirten Lösung wird durch Salzsäure das Maclurin ...

als gelbes krystallinisches Pulver gefällt, das sich in heissem Wasser und Alkohol löst. Eisenoxydsalze färben die Lösung schwarzgrün. Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt es in Protocatechusäure und Phloroglucin; es bildet Pentaacidylverbindungen (C. 1897 I, 466). Das Morin $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$ (s. o.) zerfällt in Phloroglucin und Resorcin; mit Salpetersäure oxydirt, bildet es $\beta$-Resorcylsäure. Ueber seine Constitution vgl. B. **29**, R. 646.

Kaffeegerbsäure $C_{30}H_{18}O_{16}$ findet sich in den Kaffeebohnen und im Paraguaythee. Ihre Lösung wird durch Leim nicht gefällt; durch Eisenchlorid wird sie grün gefärbt. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt sie in Kaffeesäure (s. d.) und Zucker. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Protocatechusäure (S. 288).

Eichengerbsäure findet sich in der Eichenrinde, neben *Gallussäure, Ellagsäure* (S. 292), *Quercit* (s. d.) und bildet ein im kalten Wasser schwer, in Essigester leichter lösliches röthliches Pulver von der Formel $C_{19}H_{16}O_{10}$. Durch Eisenchlorid wird die Lösung dunkelblau gefärbt. Beim Kochen mit Schwefelsäure wird sie in sog. Eichenroth oder Eichenphlobaphen $C_{38}H_{28}O_{17}$ (?) verwandelt.

Chinagerbsäure findet sich, mit den Chinaalkaloïden verbunden, in der Chinarinde. Sie gleicht der gew. Gallusgerbsäure, wird aber durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich in Zucker und Chinaroth, eine amorphe braune Substanz, die mit Kalihydrat geschmolzen in Protocatechusäure und Essigsäure zerfällt.

## 2. Mehrwerthige aromatische Alkohole, bei denen an einer Seitenkette nur je ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.

### 1. Zwei- und dreiwerthige aromatische Alkohole.

**Xylylenalkohole** $C_6H_4(CH_2OH)_2$ werden aus den isomeren Xylylenchloriden und Xylylenbromiden durch Kochen mit Sodalösung erhalten; die o-Verbindung, der **Phtalylalkohol**, auch aus o-Phtalsäurechlorid durch Reduction in Eisessig mit einem Ueberschuss von Natriumamalgam (B. **12**, 646).

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1,2-Phtalylalkohol | F. 62°; | Dichlorid F. 55°; | Dibromid F. 95°. |
| 1,3-Xylylenalkohol | » 46°; | Dichlorid » 34°; | Dibromid » 77°. |
| 1,4-Xylylenalkohol | » 112°; | Dichlorid » 100°; | Dibromid » 143°. |

Die drei Chloride sind auch durch Erhitzen der Xylole mit $PCl_5$ auf 150° erhalten worden (B. **19**, R. 24), die Bromide durch Brom auf kochende Xylole oder auf Xylole im Sonnenlicht (B. **18**, 1278).

**Tetrachlorxylylenoxyd** $C_6Cl_4(CH_2)_2O$, F. 218° (A. **238**, 331).

**Xylylensulfhydrate** $C_6H_4(CH_2.SH)_2$, 1,2- F. 46°, 1,3- Oel, Kp.$_{15}$ 157°, 1,4- F. 47° aus den Xylylenbromiden mit alkoh. KSH. Das 1,2-Xylylensulfhydrat vereinigt sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt zu *cyclischen Mercaptalen* und *Mercaptolen* $C_6H_4<^{S}_{S}>C<^{R}_{R'}$, aus denen durch Oxydation cyclische Sulfone entstehen (B. **33**, 729; **34**, 1772; **35**, 1388).

o-**Xylylensulfid** $C_6H_4(CH_2)_2S$, mercaptanähnlich riechendes Oel, aus o-Xylylenbromid mit conc. $K_2S$-Lösung neben **Dixylylendisulfid** $[C_6H_4(CH_2)_2S]_2$, F. 234°, welches besser aus o-Xylylenbromid und $C_6H_4(CH_2.SNa)_2$ erhalten

wird. Das Xylylensulfid gibt durch Oxydation o-**Xylylensulfon** $C_6H_4(CH_2)_2SO_2$ F. 152°, das Polymere ein **Disulfon** $[C_6H_4(CH_2)_2SO_2]_2$, mit Brom verbindet sich das Dixylylendisulfid zu einem beständigen **Dibromid** $[C_6H_4(CH_2)_2S]_2Br_2$, F. 111° (B. **36**, 183).

o-**Xylylendiamin** $C_6H_4[1,2](CH_2NH_2)_2$, flüssig, entsteht aus o-Xylylenbromid mittelst Phtalimidkalium (B. **21**, 578), sowie durch Reduction von Phtalazin (S. 297). Durch Erhitzen seines Chlorhydrates liefert es:

o-**Xylylenimin**, *Dihydroisoindol* $C_6H_4(CH_2)_2NH$, Kp. 213°, das auch aus Chlorphtalazin $C_6H_4\begin{cases}CCl:N\\CH\ :N\end{cases}$ durch Reduction entsteht und von welchem eine grössere Anzahl von Derivaten beschrieben sind (B. **33**, 2808).

Dagegen erhält man aus Xylylenbromid mit Ammoniak **Bisxylylenammoniumbromid** $C_6H_4(CH_2)_2N.Br(CH_2)_2C_6H_4$, das bei weiterer Behandlung mit Ammoniak in **Bisxylylendiamin** $[C_6H_4(CH_2)_2NH]_2$ F. 80°, Kp.$_{12}$ 130° bis 135°, übergeht. Auch mit primären, sekundären und tertiären Aminen reagirt das Xylylenbromid leicht. Primäre aliphatische oder aromatische Amine geben meist: n-**Alkyl**- oder n-**Arylxylylenimine**; dagegen wird bei solchen aromatischen Aminen, welche in Ortho-Stellung zur $NH_2$-Gruppe Substituenten enthalten, die Ringschliessung *sterisch gehindert*: es entstehen **Diarylxylylendiamine**. Sekundäre Amine bilden meist cyclische **Xylylenammoniumbromide** $C_6H_4(CH_2)_2N(RR_1)Br$, tertiäre: **Xylylendiammoniumbromide**; das Verhalten gegen Xylylenbromid lässt sich u. a. vortheilhaft zur Characterisirung von Alkaloiden verwenden (B. **31**, 1707; C. 1899 I, 1246). Aehnlich wie die tertiären Amine verbindet sich das Triaethylphosphin mit o-Xylylenbromid zu o-**Xylylendiaethylphosphoniumbromid** (B. **33**, 606). — m- und p-Xylylenbromid liefern mit Aminen niemals cyclische Derivate, sondern Abkömmlinge der entsprechenden Diamine $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$ (B. **36**, 1672).

**Pseudocumenylglycol** $CH_3[1]C_6H_3[2,4](CH_2OH)_2$, F. 77° (B. **19**, 867).

**Mesitylenglycol** $CH_3[1]C_6H_3[3,5](CH_2OH)_2$, Kp.$_{20}$ 190°.

$\omega_2$-**Diamidomesitylen** $CH_3C_6H_3(CH_2NH_2)_2$, Kp. 268° (B. **25**, 3017).

**Mesitylenglycerin**, *Mesicerin* $C_6H_3[1,3,5](CH_2OH)_3$, dicke Flüssigkeit (B. **16**, 2509).

p-**Di-α-oxaethylbenzol** $C_6H_4[CH(OH,CH_3)]_2$, flüssig, aus p-Diacetylbenzol (B. **27**, 2527).

Der Natur der Sache nach leiten sich von den zweiwerthigen aromatischen Alkoholen mit den Hydroxylen an zwei Seitenketten neun Klassen von Oxydationsproducten ab, wie von den aliphatischen Glycolen.

**2. Aldehydalkohole.** Hier ist das Reductionsproduct des Phtalids, das syrupöse, in Wasser lösliche **Hydrophtalid** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2-O\\[2]CH-OH\end{cases}$, und des Dimethylphtalids, das **Dimethylhydrophtalid** $C_6H_4\begin{cases}[1]C(CH_3)_2\\[2]CH(OH)\end{cases}>O$, F. 89° zu nennen (A. **248**, 61).

**Phenolaldehydalkohole** bilden sich synthetisch aus den Phenolaldehyden mit Formaldehyd und Salzsäure. o-**Oxyaldehydo-p-benzylalkohol** $HO[1]CHO[2]C_6H_3[4]CH_2OH$, F. 108°, aus Salicylaldehyd (B. **34**, 2455).

## 3. Aromatische Dialdehyde.

Phtalsäurealdehyde $C_6H_4(CHO)_2$. Diese den drei Phtalsäuren entsprechenden Aldehyde entstehen aus Xylylentetrachloriden, wie der Benzaldehyd aus Benzalchlorid (S. 225), schon beim Erhitzen mit Wasser. Sie

werden ferner in Form ihrer Tetraacetate: $C_6H_4[CH(OCOCH_3)_2]_2$ durch Oxydation der drei Xylole, gelöst in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure, mittelst Chromsäure erhalten. Der o-Phtalaldehyd gibt beim Behandeln mit Ammoniak und darauffolgendem Ansäuern eine tief dunkelviolette Färbung (A. **311**, 353). Das o-Xylylentetrachlorid oder besser o-Xylylentetrabromid gibt mit Hydrazin: *Phtalazin* $C_6H_4\begin{cases}CH:N\\CH:\dot{N}\end{cases}$ (B. **28**, 1830).

**o-Phtalaldehyd** . . F. 56°; Dioxim (s. A. **311**, 361).
**Isophtalaldehyd** . F. 89°; Dioxim F. 180° (B. **20**, 2005).
**Terephtalaldehyd** . F. 116°; Dioxim F. 200° (B. **16**, 2995).

Die den Aldehyden entsprechenden o-, m-, p-**Xylylentetrachloride** $C_6H_4(CHCl_2)_2$ wurden durch Erhitzen der drei Xylole mit $PCl_5$ auf 150° bis 190° erhalten: o-Verb. F. 89°, Kp. 273°; m-Verb. Kp. 273°; p-Verb. F. 93°. **o-Xylylentetrabromid** $C_6H_4(CHBr_2)_2$ F. 116° (B. **28**, 1830).

Oxydialdehyde entstehen bei der Reimer'schen Reaction (S. 275) neben Oxymonoaldehyden und aus diesen.

**Thymoldialdehyd** $HO.C_6H(CH_3)(C_3H_7)(CHO)_2$, F. 79° (B. **16**, 2104).

**Resorcendialdehyd** $(HO)_2C_6H_2(CHO)_2$, F. 127° (B. **10**, 2212), α- und **β-Orcendialdehyd** $(HO)_2C_6H(CH_3)(CHO)_2$, F. 118° und 168° (B. **12**, 1003).

α- u. **β-Oxyisophtalaldehyd** (HO)[4]$C_6H_3(CHO)_2$ und (HO)[2]$C_6H_3(CHO)_2$, F. 108° und 88° (B. **15**, 2022).

**4. Di- und Triketone.** In das Benzol selbst lässt sich mittelst der Aluminiumchloridsynthese (S. 231) nicht mehr als eine Acidylgruppe einführen: p-**Diacetylbenzol** $C_6H_4[1,4](COCH_3)_2$, F. 114°, entsteht aus Terephtalyldimalonsäureester mit verdünnter $SO_4H_2$ (B. **27**, 2527); **Diaethylterephtalyl** $C_6H_4(COC_2H_5)_2$ (B. **19**, 1850); **Triacetylbenzol** $C_6H_3[1,3,5](CO.CH_3)_3$, F. 163°, durch Benzolringbildung aus Formylaceton (S. 36).

In homologen Benzolen, welche Methylgruppen in Metastellungen enthalten, können jedoch leicht mittelst $Al_2Cl_6$ zwischen je zwei derartigen Methylgruppen Acetylreste eingeführt werden; aus Mesitylen, Durol und Isodurol wurden so erhalten: **Diacetylmesitylen** $C_6H(CH_3)_3(COCH_3)_2$, F. 46°, Kp. 310°, **Diacetyldurol**, F. 178°, Kp. 323—326°, **Diacetylisodurol**, F. 121°, Kp. 312° bis 317° (B. **28**, 3213; **29**, 1413; 2564).

## 5. Alkoholcarbonsäuren.

**Oxymethylbenzoësäuren, Carbinolbenzoësäuren.** Die drei der Theorie nach denkbaren Isomeren sind dargestellt, sie sind isomer mit der Mandelsäure und den Oxytoluylsäuren. Die o-Oxymethylbenzoësäure geht leicht in das entsprechende γ-Lacton, das sog. Phtalid, über. Das Phtalid und das Mekonin sind die ersten Lactone, mit denen die organische Chemie bereichert wurde.

**o-Oxymethylbenzoësäure,** *Benzylalkohol-o-carbonsäure* $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[2]CH_2OH\end{cases}$ schmilzt bei 120° unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Phtalid, aus dem sie durch Auflösen in Alkalilauge und Fällen von Mineralsäuren erhalten wird.

**Phtalid**, o-*Oxymethylenbenzoësäurelacton* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle O$, F. 83°, Kp. 290°. Das Phtalid ist zuerst aus der o-Phtalsäure erhalten worden. Es entsteht 1. aus o-Oxymethylbenzoësäure schon beim Stehen mit Wasser (B. **25**, 524) und beim Erhitzen, 2. aus Phtalidchlorid durch Reduction mit Zink und Salzsäure (B. **10**, 1445), 3. aus Phtalsäureanhydrid durch Reduction mit Zinkstaub in Eisessig (B. **17**, 2178), 4. aus o-Toluylsäure mit Brom bei 130—140°, 5. aus sym. Xylylendichlorid (S. 295) beim Kochen mit Bleinitratlösung. Man stellt es dar 6. durch Zerlegung des aus Phtalimid gewonnenen Nitrosophtalimidins (s. u.) mit Kalilauge (A. **247**, 291), 7. aus o-Cyanbenzylchlorid in Eisessig mit HCl bei 100° (B. **25**, 3021), oder 8. aus Phtalidcarbonsäure (s. d.) durch Erhitzen (B. **31**, 374).

Von Kaliumpermanganat wird es zu Phtalsäure oxydirt, durch Natriumamalgam zu Hydrophtalid (S. 296) und durch Jodwasserstoffsäure zu Toluylsäure reducirt. Siehe auch Phtalaldehydsäure (S. 301), Phtalsäure und ω-Cyan-o-toluylsäure (S. 312). Phenylhydrazin und Hydrazinhydrat addiren sich an Phtalid (B. **26**, 1273; **33**, 766).

Von der o-Oxymethylbenzoësäure leiten sich zahlreiche Derivate ab, die theilweise wie die Säure selbst in heterocyclische Verbindungen übergehen können.

o-**Chlormethylbenzoësäureester** $Cl\,CH_2[2]C_6H_4CO_2C_2H_5$, $Kp._{12}$ 141°, entsteht aus o-Chlormethylbenzoylchlorid mit Alkohol.

o-**Chlormethylbenzoylchlorid, Phtalidchlorid** $ClCH_2[2]C_6H_4COCl$, $Kp._{12}$ 135°, entsteht aus Phtalid mit $PCl_5$ bei 55—60°.

o-**Chlormethylbenzamid** $ClCH_2[2]C_6H_4CONH_2$, F. 190° u. Z., entsteht beim Einleiten von trockenem $NH_3$ in eine aetherische Phtalidchloridlösung und aus seinem Nitril mit conc. Schwefelsäure, o-**Chlormethylbenzanilid** $Cl.CH_2[2]C_6H_4CONHC_6H_5$, F. 115°.

o-**Chlormethylbenzonitril**, o-**Cyanbenzylchlorid** $Cl.CH_2[2]C_6H_4CN$, F. 252°, entsteht beim Einleiten von Chlor in kochendes o-Tolunitril (S. 251) (B. **20**, 2222). Der entsprechende o-**Cyanbenzylalkohol** $HOCH_2C_6H_4CN$ ist nur in Form von Aethern bekannt (B. **25**, 3018).

**Phtalimidin** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle NH$, F. 150°, Kp. 337°, entsteht aus Phtalid beim Erhitzen im Ammoniakstrom, aus Phtalimid durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (A. **247**, 291) und aus o-Cyanbenzylamin mit Salzsäure. **Nitrosophtalimidin** $C_8H_6ON.NO$, F. 156°. **Pseudophtalimidin** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C{=\!=}NH\\ [2]CH_2{>}O\end{matrix}\right.$ Oel, entsteht aus o-Chlormethylbenzamid (s. o.) beim Erhitzen auf 130—140°, sowie aus Phtalidchlorid (s. o.) mit alkoholischem Ammoniak; sein Chlorhydrat zersetzt sich in wässeriger Lösung schon in der Kälte in Chlorammonium und Phtalid (B. **31**, 2732).

**Phtalidanil**, *Phenylphtalimidin* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle NC_6H_5$, F. 160°, entsteht aus Phtalid mit Anilin bei 200—220°, aus Phtalanil durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, aus o-Chlormethylbenzanilid bei der Destillation unter vermindertem Druck.

**o-Cyanbenzylamin** $NH_2.CH_2[2]C_6H_4CN$, farbloses, krystallinisch erstarrendes Oel, das aus o-Cyanbenzylchlorid mittelst Phtalimidkalium gewonnen wurde (B. **20**, 2233; **31**, 2738). **o-Diaethylbenzylamincarbonsäure** $(C_2H_5)_2NCH_2C_6H_4COOH$, F. 105° (A. **300**, 163).

**Thiophtalid** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle S$, F. 60°, und **Selenophtalid** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle Se$, F. 58°, (s. A. **247**, 299; B. **24**, 2569). **Thiophtalimidin** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-\\ C(NH)\end{matrix}>S$ oder **o-Cyanbenzylmercaptan** $C_6H_4(CN)CH_2SH$, F. 62° entsteht aus **o-Cyanbenzylrhodanid** $C_6H_4(CN)CH_2SCN$, F. 86°, mit Schwefelsäure, sowie aus o-Cyanbenzylchlorid mit Kaliumsulfhydrat; mit einem Ueberschuss von letzterem bildet sich **Dithiophtalid** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ CS\end{matrix}>S$, F. 68°, das leicht unter $H_2S$-Abspaltung in ein Stilbenderivat (s. d.) übergeht (B. **31**, 2646).

Im Benzolrest substituirte Phtalide sind ebenfalls bekannt, sie wurden meist aus substituirten o-Phtalsäuren erhalten; erwähnt sei:

**p-Nitrophtalid** $NO_2C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle O$, F. 135°, das aus $\alpha$-Nitronaphtalin mit $CrO_3$ und Eisessig entsteht (A. **202**, 219). **p-Oxyphtalid** $HO.C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle O$, F. 222°, (A. **233**, 235), aus p-Oxy-o-phtalsäure.

**Mekonin,** *5,6-Dimethoxyphtalid* $(CH_3O)_2[5,6]C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle O$, F. 102°, ist das Lacton der nur in ihren Salzen beständigen Mekoninsäure; der Name ist von μήκων, Mohn, abgeleitet. Das Mekonin findet sich fertig gebildet im Opium, in dem es Couerbe 1832 entdeckte, und entsteht auch aus *Narcotin* (s. d.) durch Kochen mit Wasser (Wöhler und Liebig 1832). Es wird aus der Opiansäure (S. 302), der entsprechenden Aldehydsäure, ebenso wie Phtalid aus Phtalaldehydsäure, durch Natriumamalgam und Fällen mit Säuren gewonnen: es ist das zuerst bekannt gewordene Lacton:

| Phtalid | Phtalaldehydsäure | Mekonin | Opiansäure. |
|---|---|---|---|
| $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle O$ | $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CHO\\ [2]CO_2H\end{matrix}\right.$ | $(CH_3O)_2C_6H_2\left\{\begin{matrix}CO\\ CH_2\end{matrix}\right\rangle O$ | $(CH_3O)_2C_6H_2\left\{\begin{matrix}CHO\\ CO_2H\end{matrix}\right.$ |

Synthetisch wurde es aus dem Condensationsproduct von Chloral mit 2,3-Dimethoxybenzoësäureester, dem *Dimethoxytrichlormethylphtalid* $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO——\\ CH(CCl_3)\end{matrix}>O$ gewonnen, welche mit Alkali eine Säure liefert, die beim Erhitzen Mekonin gibt (A. **301**, 359).

**ψ-Mekonin,** *3,4-Dimethoxyphtalid* $(CH_3O)_2[3,4]C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CH_2\end{matrix}\right\rangle O$, F. 132°, aus Hemipinimid wie Phtalid aus Phtalimid (B. **20**, 884).

**o-α-Oxyaethylbenzoësäurelacton,** *α-Methylphtalid* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO>O\\ [2]CH-CH_3\end{matrix}\right.$, Kp. 275°, entsteht durch Reduction der Acetophenon-o-carbonsäure (S. 303) mit Natriumamalgam; durch HJ und Phosphor wird es zu o-Aethylbenzoësäure reducirt; ähnlich wird **α-Aethylphtalid,** F. 12°, Kp. 291°, erhalten (B. **29**, 2533; **32**, 960).

**Dimethylphtalid,** *o-β-Oxyisopropylbenzoësäurelacton* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO——\\ C(CH_3)_2\end{matrix}\right\rangle O$, F. 67°, Kp. 270°, bildet sich aus Phtalsäureanhydrid durch Einwirkung von

Zinkstaub und Methyljodid (A. **248**, 57); ähnlich wurde auch **α-Isopropylphtalid**, $Kp._{160}$ 225—229°, gewonnen (C. 1899 I, **609**).

**o-β-Oxaethylprotocatechusäurelacton** $C_6H_2(OH)_2\begin{cases}[1]CO.O\\ [2]CH_2\,CH_2\end{cases}$ steht in naher Beziehung zu verschiedenen Alkaloïden wie *Corydalin*, *Berberin* u. a. s. .

**m-Oxymethylbenzoësäure** ist nur in Form ihres Alkoholanhydrids $O[CH_2[3]C_6H_4COOH]_2$, F. 180°, bekannt, das aus dem **m-Cyanbenzylchlorid** $Cl.CH_2[3]C_6H_4CN$, F. 67°, Kp. 259°, dem Einwirkungsproduct von Chlor auf m-Tolunitril (S. 251) entsteht. **ω-Chlor-m-toluylsäure**, F. 135°. **m-Benzylamincarbonsäure** $NH_2.CH_2[3]C_6H_4.CO_2H$, F. 216°; **m-Cyanbenzylamin** $NH_2CH_2[3]C_6H_4CN$ s. B. **24**, 3367.

**p-Oxymethylbenzoësäure** $HO.CH_2[4]C_6H_4CO_2H$, F. 181°, entsteht 1. aus **p-Carbinolbromidbenzoësäure** $Br.CH_2[4]C_6H_4CO_2H$ (A. **162**, 34); 2. aus Terephtalaldehyd mit conc. Natronlauge (A. **231**, 372) **p-Cyanbenzylalkohol** $HOCH_2[4]C_6H_4CN$, F. 133°, aus **p-Cyanbenzylchlorid** F. 79°, Kp. 263° mit $CO_3K_2$. **p-Chlormethylbenzamid** $CH_2Cl[4]C_6H_4CONH_2$, F. 173°. **p-Chlormethylbenzoësäure** $CH_2Cl[4]C_6H_4CO_2H$, F. 199° (B. **24**, 2416). **Benzylamin-p-carbonsäure**, gelbe Schuppen, und **Diaethylbenzylamin-p-carbonsäure**, F. 150° s. B. **23**, 1060; A. **310**, 207; **p-Cyanbenzylamin** s. B. **24**, 336.

**p-Chlormethylsalicylsäure** $ClCH_2[4]C_6H_3[1]OH[2]COOH$, F. 163°, aus Salicylsäure mit Formaldehyd und HCl (C. 1901 I, 1394).

m- und **p-Oxyisopropylbenzoësäure** $(CH_3)_2C(OH).C_6H_4CO_2H$, F. 123° und F. 155°, entstehen aus m-Isocymol (A. **275**, 159) und aus Cymol letztere auch aus Cuminsäure (S. 241) durch Oxydation mit $MnO_4K$. Die von der p-Säure sich ableitende 3-Amido-4-oxyisopropylbenzoësäure geht in Carbonsäureanhydriden in sog. *Cumazonsäuren* (s. d.) über.

**6. Aldehydsäuren.** Die wichtigsten Vertreter der aromatischen Aldehydcarbonsäuren sind die o-Phtalaldehydsäure und die 5,6-Dimethoxy-o-phtalaldehydsäure oder Opiansäure. In den Phtalaldehydsäuren steht die Aldehydogruppe in γ-Stellung zur Carboxylgruppe. Wie die aliphatischen γ-Ketonsäuren, die Laevulinsäuren (s. Bd. I), bilden die Phtalaldehydsäuren Monoacetylderivate, deren Existenz und Verhalten mehr für die γ-Oxylactonformel (Liebermann, B. **19**, 765, 2288), als die Carbonsäureformel solcher Säuren spricht:

$$\begin{array}{l}CH_2.CO_2H\\ |\\ CH_2CO.CH_3\end{array}\text{ oder }\begin{array}{l}CH_2—CO\\ |\qquad\quad >O\\ CH_2—C—OH\\ \qquad\quad \diagdown CH_3\end{array}\qquad C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\ [2]CHO\end{cases}\text{ oder }C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\ \quad >O\\ [2]CH.OH\end{cases}$$

Laevulinsäure — o-Phtalaldehydsäure.

Von der Opiansäure sind zwei Reihen von Estern bekannt geworden, deren Verschiedenheit darauf zurückgeführt wird, dass die eine Reihe die Carbonsäureester, die andere Reihe die γ-Oxylactonester der Opiansäure darstellt.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Oximanhydride der Phtalaldehydsäure und der Opiansäure, die sich beim Erwärmen unter beträchtlicher Wärmeabgabe in die entsprechenden Phtalimide (S **306**) umlagern, wobei die Phtalaldehydoximanhydridsäure zunächst in o-Cyanbenzoësäure übergeht, aus der beim Schmelzen das Phtalimid entsteht. Die Ermittelung der Verbrennungs-

wärme von Opianoximsäureanhydrid und Hemipinimid hat gezeigt, dass die bei der Umlagerung des ersteren in das letztere frei werdende Wärmemenge von 52,6 Cal. für das g-Mol. die moleculare Umlagerungsenergie der Allozimmtsäure zu Zimmtsäure um das 10-fache, die der Maleïnsäure zu Fumarsäure um mehr als das 8-fache übertrifft (B. **25**, 89).

o-**Phtalaldehydsäure** (Formeln s. o.), F. 97$^0$, entsteht 1. aus Bromphtalid (s. u.) beim Erhitzen mit Wasser, 2. aus ω-Pentachlor-o-xylol und 3. aus Cyanbenzalchlorid durch Erhitzen mit Salzsäure (B. **20**, 3197). Am besten stellt man sie dar 4. durch Erhitzen der durch Oxydation von Naphtalin erhältlichen Phtalonsäure mit Bisulfitlösungen (B. **31**, 374). Durch Einwirkung von Hydrazin gibt die Phtalaldehydsäure: *Phtalazon* (s. d.) $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO-NH\\ [2]CH=N\end{matrix}\right.$, F. 183$^0$, mit Phenylhydrazin: *Phenylphtalazon*, F. 105$^0$ (B. **26**, 531), mit Hydroxylamin in wässeriger Lösung in **Benzaldoxim-o-carbonsäure**, F. 120$^0$, in alkoholischer Lösung in **Benzaldoxim-o-carbonsäureanhydrid**, *Benzoorthoxazinon*, F. 145$^0$; letzteres lagert sich bei 145$^0$ unter starker Selbsterwärmung (S. **300**) in o-Cyanbenzoësäure um, das bei noch höherer Temperatur in *Phtalimid* übergeht (B. **26**, 3264):

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [2]CH=NOH\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COO\\ [2]CHN\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [2]C\equiv N\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CO\end{matrix}\right.>NH.$$

Auch mit Benzoylhydrazin und β-Phenylhydroxylamin bildet Phtalaldehydsäure und Opiansäure zunächst Aldehydderivate (B. **34**, 1017).

**Methoxyphtalid**, *Phtalaldehydsäuremethylaether* F. 44$^0$; **Aethoxyphtalid**, F. 66$^0$, und **Amidophtalid**, *Phtalaldehydsäureamid*, entstehen durch Einwirkung von Methyl- und Aethylalkohol und von Ammoniak auf **Bromphtalid** oder *Phtalaldehydsäurebromid*, F. 85$^0$, das Product der Einwirkung von Bromdampf auf Phtalid bei 140$^0$. **Acetylphtalaldehydsäure**, *Acetoxyphtalid* entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phtalaldehydsäure. **Diphtalidaether** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO>O\\ [2]CH-O-\end{matrix}\right.\left.\begin{matrix}O<CO[1]\\ -CH[2]\end{matrix}\right\}C_6H_4$, F. 221$^0$, aus o-Phtalaldehydsäure durch Erhitzen für sich auf 240—250$^0$ oder mit Bromphtalid (B. **31**, 371 Anm.). Gemäss der doppelten Formulirung der Phtalaldehydsäure (s. o.) sind für die vorstehenden Abkömmlinge derselben ebenfalls zwei Auffassungen möglich:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOCH_3\\ [2]CHO\end{matrix}\right.$ | $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CONH_2\\ [2]CHO\end{matrix}\right.$ | $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COBr\\ [2]CHO\end{matrix}\right.$ | $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOCOCH_3\\ [2]CHO\end{matrix}\right.$ |
| $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO>O\\ [2]CH-OCH_3\end{matrix}\right.$ | $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO>O\\ [2]CH-NH_2\end{matrix}\right.$ | $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO>O\\ [2]CHBr\end{matrix}\right.$ | $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO>O\\ [2]CH-OCOCH_3\end{matrix}\right.$ |
| Methoxyphtalid | Amidophtalid | Bromphtalid | Acetoxyphtalid. |

Für das Acetoxyphtalid und den Diphtalidaether ist die Auffassung als Carbonsäureanhydride sehr unwahrscheinlich. Besonders leicht, schon in der Kälte, reagiren sowohl die Phtalaldehyd- als die Opiansäure mit Aminen unter Wasseraustritt; die entstehenden Verbindungen sind theils schwer, theils leicht in Soda löslich, leiten sich daher theils von der Amidophtalid- theils von der Imidoaldehydsäureformel ab (B. **29**, 174, 2030):

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO>O\\ [2]CH-NHR\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [2]CH=NR.\end{matrix}\right.$$

Phtalaldehydchloride: o-**Phtalaldehydsäurepentachlorid**, *Pentachlor-o-xylol* $CHCl_2[2]C_6H_4CCl_3$, F. 53$^0$, entsteht aus o-Xylol mit $PCl_5$ bei 140$^0$. o-**Cyanbenzalchlorid**, o-*Phtalaldehydchloridsäurenitril* $CHCl_2[2]C_6H_4CN$, Kp. 260$^0$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf kochendes o-Cyantoluol (B. **20**, 3197); mit Hydroxylamin erhält man daraus o-**Cyanbenzaldoxim** $CH(NOH)C_6H_4CN$,

welches beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (173°) in das isomere o *Cyanbenzamid*, beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid in *Phtalonitril* (S. 307) übergeführt wird (B. **30**, 1693).

**Noropiansäure**, 5,6-*Dioxyphtalaldehydsäure* $(HO)_2C_6H_2(CHO)COOH$, F. 171°, entsteht neben Isovanillin (S. 279) und $CO_2$ beim Erhitzen von Opiansäure mit Jodwasserstoffsäure. Sie wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt.

**Opiansäure**, 5,6-*Dimethoxyphtalaldehydsäure* $(CH_3O)_2[5,6]C_6H_2[2](CHO)CO_2H$, F. 150°, entsteht durch Oxydation von Narcotin mit verdünnter Schwefelsäure und $MnO_2$ (1842 Wöhler und Liebig, A. **44**, 126). Durch Reduction geht sie in Mekonin (S. 299) über. Beim Eindampfen mit Kalilauge verwandelt sie sich theils in Mekonin, theils in Hemipinsäure, wie Benzaldehyd in Benzylalkohol und Benzoësäure. Durch Oxydation geht sie in Hemipinsäure (S. 308) über. Beim Erhitzen mit Salzsäure gibt sie zunächst: **5-Methoxy-6-oxyphtalaldehydsäure**, *Methylnoropiansäure* $(CH_3O)[5](HO)[6]C_6H_2(CHO)CO_2H$, F. 154° (B. **30**, 691), und bei stärkerem Erhitzen Isovanillin (S. 279) und $CO_2$. Conc. Schwefelsäure verwandelt die Opiansäure in *Rufiopin* (s. d.), ein Tetraoxyanthrachinonderivat.

Gegen Hydrazin, Phenylhydrazin und Hydroxylamin u. s. w. verhält sich Opiansäure wie Phtalaldehydsäure (S. 301). **Dimethoxyphtalazon**, *Opiazon*, wasserfrei F. 162° (B. **27**, 1418). **Phenylopiazon**, F. 175° (B. **19**, 2518). **Opianoximsäure**, F. 82°, geht beim Kochen seiner wässerigen Lösung in **Opianoximsäureanhydrid**, F. 114° über, das sich beim Erhitzen für sich oder auch beim Kochen der alkoholischen Lösung in Hemipinsäureimid (S. 308) umlagert (B. **24**, 3264).

Ester. Die Opiansäure bildet zwei Reihen von Alkylestern, entsprechend der Carbonsäure- und der γ-Oxylactonformel der Opiansäure (siehe S. 300). Die einen, die wahren Carbonsäureester, sind beständig gegen Wasser. Sie entstehen aus dem Silbersalz mit Jodalkyl und aus dem Opiansäurechlorid und Alkoholen; sie zeigen die typischen Aldehydreactionen (B. **29**, R. 507). Die anderen, die γ-Oxylacton- oder ψ-Ester, entstehen durch Kochen der Opiansäure mit Alkoholen: **Opiansäuremethylester** $(CH_3O)_2C_6H_2(CHO)CO_2CH_3$, F. 82°, $Kp._{51}$ 233°. **Aethylester**, F. 64°. **Opiansäure-ψ-methylester**, F. 103°, $Kp._{52}$ 238°, **ψ-Aethylester**, F. 92° (B. **25**, R. 907; **26**, R. 700).

**Acetylopiansäure**, F. 120° (B. **19**, 2288).

[3]-**Nitroopiansäure**, F. 166°, hat in wässeriger Lösung eine abnorm kleine Affinitätskonstante und entspricht daher wahrscheinlich der »Oxylacton«-Form (S. 300) (B. **36**, 1541); durch Reduction wird sie in **Dimethoxyanthranilcarbonsäure**, *Azoopiansäure* $(CH_3O)_2C_6H(COOH)\begin{cases}N-\\ \dot{C}H\end{cases}\!\!>O$ (vgl. Anthranil S. 263), mit Aceton und Natronlauge kondensirt sie sich zu **Acetonylnitromekonin** $(CH_3O)_2C_6H(NO_2)\begin{cases}CH(CH_2COCH_3)\\ CO\end{cases}\!\!>O$, F. 175°, und *Opianindigo* (B. **36**, 2208)

**Pseudoopiansäure** $(CH_3O)_2[3,4]C_6H_2[2](CHO)CO_2H$, F. 121°, entsteht aus Berberal, einem Oxydationsproduct des Alkaloïdes *Berberin* (s. d.) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben Amidoaethylpiperonylcarbonsäureanhydrid (B. **24**, R. 158). Oxim, F. 124°, lagert sich beim Erhitzen um in Hemipinsäureimid (B. **24**, 3266).

m-**Aldehydo-benzoësäure**, *Isophtalaldehydsäure* $CHO[3]C_6H_4CO_2H$, F. 165°. m-**Cyanbenzaldehyd**, F. 80°. m-**Cyanbenzalchlorid**, Kp. 274° (B. **24**, 2416).

p-**Aldehydobenzoësäure**, *Terephtalaldehydsäure* $CHO[4]C_6H_4CO_2H$, F. 285°. p-**Cyanbenzaldehyd**, F. 97°. p-**Cyanbenzalchlorid**, Kp. 275° (B. **24**, 2422).

Mono- und Dioxyaldehydosäuren wurden mit Chloroform und Alkalilauge aus Mono- und Dioxycarbonsäuren erhalten (B. **12**, 1334; **16**, 2182); ähnlich wird aus Anthranilsäure mit Chloroform und Alkali eine **Aldehydo-o-amidobenzoësäure** erhalten (C. 1900 I, 812).

**7. Ketoncarbonsäuren.** Von den aromatischen Monocarbonsäuren mit Keto- und Carboxylgruppen in verschiedenen Seitenketten ist die o-Acetophenoncarbonsäure die wichtigste. Bei ihr ermöglicht die γ-Stellung von Keto- und Carboxylgruppe ähnliche Reactionen, wie sie die o-Phtalaldehydsäure (S. 301) zeigt. Auch für die o-Acetophenoncarbonsäure kommt daher neben der Carboxylsäure die γ-Oxylactonformel in Betracht. Ihre Acetylverbindung ist als Acetyl-γ-oxylacton aufzufassen:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [2]COCH_3\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{cases}[1]CO>O\\ [2]C(OH)CH_3\end{cases} \quad C_6H_4\begin{cases}[1].CO>O\\ [2]C(OCOCH_3)CH_3.\end{cases}$$

o-**Acetophenoncarbonsäure**, o-*Acetylbenzoësäure*, F. 115°, ist isomer mit Benzoylessigsäure (S. 333) und Tolylglyoxylsäure (S. 332). Sie schmeckt süss und entsteht beim Kochen von Benzoylessig-o-carbonsäure mit Wasser (B. **26**, 705; **29**, 2533). Acetylverbindung F. 70° (B. **14**, 921). Die Säure gibt mit Hydrazin ein Methylphtalazon, F. 222°, Kp. 247° (B. **26**, 705), mit Phenylhydrazin ein Methyl-n-phenylphtalazon, F. 102° (B. **18**, 803), ihr Aethylester mit Hydroxylamin ein Oximanhydrid, F. 158° (B. **16**, 1995).

Verschiedene homologe o-Acidylbenzoësäuren sind durch Erwärmen mit Kalilauge aus ihren Anhydriden, den Alkylidenphtaliden, gewonnen worden, die durch Condensation von Phtalanhydrid mit Fettsäuren unter $H_2O$- und $CO_2$-Austritt entstehen: o-**Propiophenoncarbonsäure**, o-**Butyrophenoncarbonsäure** und o-**Isovalerophenoncarbonsäure**, F. 92°, 89° und 88° (B. **29**, 1437; **32**, 959).

p-**Acetophenoncarbonsäure**, F. 200°, entsteht durch Oxydation von p-β-Oxyisopropylbenzoësäure (A. **219**, 260). p-**Cyanacetophenon**, F. 60°, aus p-Amidoacetophenon (B. **20**, 2955).

**Methylbenzylketon-o-carbonsäure** $COOH[2]C_6H_4CH_2COCH_3$, F. 119°, wird aus Methylisocumarin (s. d.) durch Kochen mit Alkalien gewonnen (B. **32**, 965).

**Polycarbonsäuren.** Bei jeder Gruppe dieser Säuren sind drei Arten zu unterscheiden, solche, bei denen alle Carboxylgruppen unmittelbar am Benzolkern stehen, solche, bei denen die Carboxylgruppen theils am Kern, theils in den Seitenketten sich befinden, und solche, bei denen die Carboxylgruppen sämmtlich in den Seitenketten enthalten sind, z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\ COOH\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}CH_2CO_2H\\ CO_2H\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}CH_2CO_2H\\ CH_2CO_2H\end{cases}$$

Phtalsäuren — Homophtalsäuren — Phenylendiessigsäuren.

8. **Dicarbonsäuren.** a. **Phtalsäuren** sind die letzten Oxydationsproducte aller Benzolderivate, bei denen zwei am Kern stehende Wasserstoffatome durch kohlenstoffhaltige Seitenketten ersetzt sind. Sie sind daher für die Ermittelung der Stellung

dieser beiden Seitenketten am Benzolkern von hervorrag… Bedeutung (S. 27.) Ebenso sind ihre Wasserstoffadditionsprod… die *Hydrophtalsäuren* (s. d.) theoretisch wichtige Verbindun… Wiederum ist die o-Phtalsäure ausgezeichnet vor der m- … p-Verbindung durch die Fähigkeit, ein Anhydrid und and… cyclische Verbindungen zu bilden. Ausser der Dicarboxylfor… ist für sie auch die γ-Dioxylactonformel in Betracht gezog… worden (vgl. Bd. I: Olefindicarbonsäuren). Sie findet zur He… stellung der *Phtaleïn*farbstoffe eine wichtige technische Verwend… Die Phtalsäuren stehen zu den Phtalylalkoholen, Phtalaldehyd… Oxymethylbenzoësäuren und Phtalaldehydsäuren in demselb… Verhältnis wie die Oxalsäure zu dem Aethylenglycol, Glyox… Glycolsäure und Glyoxalsäure:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $CH_2OH$<br>$\dot{C}H_2OH$ | CHO<br>ĊHO | COOH<br>$\dot{C}H_2OH$ | COOH<br>ĊHO | COOH<br>ĊOOH |
| Glycol | Glyoxal | Glycolsäure | Glyoxalsäure | Oxalsäure |
| $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\end{cases}$ | $C_6H_4\begin{cases}CHO\\CHO\end{cases}$ | $C_6H_4\begin{cases}COOH\\CH_2OH\end{cases}$ | $C_6H_4\begin{cases}COOH\\CHO\end{cases}$ | $C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ |
| Phtalyl-alkohol | Phtalalde-hyde | Oxymethyl-benzoësäuren | Phtalaldehyd-säuren. | Phtalsäuren. |

**Phtalsäure,** *Benzol-o-dicarbonsäure* $C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\[2]COOH\end{cases}$, $C_6H_4\begin{cases}C(OH)_2\\CO\end{cases}$O (A. **269**, 155) schmilzt rasch erhitzt bei 213°, dabei in Anhydrid und Wasser zerfallend. Sie entsteht aus Naphtalin durch Oxydation mit Salpetersäure, Permanganaten (B. **36**, 1805) oder am besten mit conc. Schwefelsäure und Quecksilbersulfat (D. R. P. 91 202) und wird technisch in grossen Mengen dargestellt. Aus den Naphtolen entsteht Phtalsäure neben Benzoësäure beim Erhitzen mit Natronlauge und Kupferoxyd auf 240—260° (C. 1903 … 857). Phtalsäure entsteht ferner durch Oxydation von Orthoxylol und Orthotoluylsäure mit Chamäleonlösung, von Alizarin und Purpurin mit Salpetersäure oder mit $MnO_2$ und Schwefelsäure, ferner in geringer Menge auch durch Oxydation von Benzol (S. 38) und Benzoësäure. Da sie durch verdünnte Chromsäuremischung leicht zu $CO_2$ verbrannt wird, kann sie nicht mittelst dieses Oxydationsmittels erhalten werden (S. 236). Synthetisch entsteht sie aus o-Nitrobenzoësäure durch Ueberführung in o-Cyanbenzoësäure (S. 307) und Kochen mit Alkalien.

Geschichte. Die Phtalsäure wurde 1836 durch Oxydation von Naphtalintetrachlorid von Laurent zuerst erhalten, der sie für ein Naphtalinderivat hielt und Naphtalinsäure nannte (A. **19**, 38). Nachdem Marignac die richtige Formel $C_8H_6O_4$ ermittelt hatte (A. **38**, 13), woraus hervorging, dass die Säure kein Naphtalinderivat mehr sein konnte, nannte Laurent die Säure nunmehr Phtalinsäure (A. **41**, 107).

Beim Erhitzen mit viel Kalihydrat zerfällt die Phtalsäure in Benzol und $2CO_2$. Erhitzt man das Kalksalz mit 1 Mol. Kalkhydrat auf 330° bis 350°, so wird nur $1CO_2$ abgespalten und es entsteht benzoësaures Calcium. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird die Phtalsäure in Di-, Tetra- und Hexahydrophtalsäuren übergeführt.

Ester. Da die Untersuchung des Phtalylchlorides für diesen Körper eine Lactonformel, bei der die beiden Chloratome an demselben Kohlenstoffatom stehen, nahe legten, so suchte man nach zwei Reihen von Estern. Allein sowohl aus dem Silbersalz mit Jodalkylen, als aus dem Chlorid mit Alkoholen entstanden dieselben Ester (A. **238**, 318). **Methylester,** Kp. 280°, **Aethylester**, Kp. 288° (B. **16**, 860). Diese Ester condensiren sich mit Essigester, Aceton und ähnlichen Verbindungen bei Gegenwart von Natriumaethylat zu *Diketohydrinden*derivaten (s. d.), **Phenylester**, F. 70° (B. **7**, 705; **28**, 108). **Aethylestersäure**, schweres Oel.

Chloride. **Aethylestersäurechlorid**, zersetzliches Oel, aus der Aethylestersäure mit $PCl_3$ (B. **20**, 1011).

**Phtalylchlorid** $C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\ [2]COCl\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\ [2]CCl_2\end{cases}\!\!>O$, F. 0°, Kp. 275°, wird aus dem Anhydrid durch mehrstündiges Erhitzen mit der aequimolecularen Menge $PCl_5$ auf 200° erhalten (A. **238**, 329). Für die sym. Formel spricht der Uebergang des Phtalylchlorids mit Eisessig und Natriumamalgam in o-Phtalylalkohol (S. 295). Mit der asym. Formel lässt sich die Umwandlung mit Zink und Essigsäure in Phtalid (S. 298), Diphtalyl $C_6H_4\begin{cases}CO>O\ \ O<CO\\ C=\!=\!=\!=C\end{cases}C_6H_4$ und Hydrodiphtalyl, mit Benzol und Aluminiumchlorid in Phtalophenon oder Diphenylphtalid voraussehen (vgl. o-Sulfobenzoësäuredichlorid S. 270). Mit Thiophenolblei setzt sich das Phtalylchlorid zu Bithiophenylphtalid $C_6H_4\begin{cases}C(SC_6H_5)_2\\ CO\end{cases}\!\!>O$, F. 85°, um; dieses wird durch Permanganat zu **Biphenylsulfonphtalid, F. 194°**, oxydirt, das auch direct aus Phtalylchlorid mit benzolsulfinsaurem Natron entsteht (J. pr. Ch. [2] **66**, 345).

Phtalylentetrachloride. Durch Einwirkung von $PCl_5$ auf Phtalylchlorid entstanden zwei **Phtalylentetrachloride**, F. 88° und 47°, die sich nicht ineinander verwandeln liessen, deren Krystalle gemessen sind, die beide Phtalsäure geben und für welche die beiden Formeln $C_6H_4\begin{cases}CCl_3\\ COCl\end{cases}$ und $C_6H_4\begin{cases}CCl_2\\ CCl_2\end{cases}\!\!>O$ gelten. Nur aus der unsymmetrischen Phtalylchloridformel wird die Entstehung beider Chloride verständlich (B. **19**, 1188). Das bei 88° schmelzende Chlorid entsteht auch aus Phtalidchlorid (S. 298) mit $PCl_5$, eine Reaction, welche für die unsymmetrische Formel spricht, ebenso wie die Ueberführung in Diphenylanthron (s. d.) durch Condensation mit Benzol mittelst $Al_2Cl_6$ oder conc. $SO_4H_2$ (B. **28**, R. 772).

**Phtalsäureanhydrid** $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\ [2]CO\end{cases}\!\!>O$, F. 128°, Kp. 284°, sublimirt leicht in langen Nadeln. Es entsteht aus der Phtalsäure beim Schmelzen, oder beim Erwärmen mit Acetylchlorid (B. **10**, 326). Das Phtalsäureanhydrid bildet eben so leicht wie der Benzaldehyd (S. 223) Condensationsproducte: es wird mit Essigsäure zu Phtalylessigsäure condensirt, in ähnlicher Weise mit Malonsäureester und Acetessigsäureester, mit den homologen Fettsäuren entstehen bei höherer Temperatur unter gleichzeitiger $CO_2$-Abspaltung Alkylidenphtalide; mit Phtalid condensirt es sich zu Diphtalyl, mit Phenolen zu den sog. Phtaleïnen,

einer Gruppe von Triphenylmethanfarbstoffen, zu denen einige prachtvoll fl[illegible] cirende Verbindungen gehören. **Thiophtalsäureanhydrid** $C_6H_4(CO)_2S$, F. 11[illegible] Kp. 284⁰ (B. **17**, 1176).

**Phtalmonopersäure** $C_6H_4(COOH)COOOH$, F. 110⁰ unter Umwa[illegible] in Phtalsäure, und **Peroxydphtalsäure** $(COOH.C_6H_4.CO)_2O_2$, F. 156⁰ [illegible] entstehen durch Schütteln von Phtalylsäureanhydrid mit alkalischer Wasser[illegible] superoxydlösung; erstere ist leicht, letztere schwer löslich in Wasser. **Peroxyd-phtalsäurediaethylester** $O_2(CO.C_6H_4COOC_2H_5)_2$, F. 59⁰, aus Phtalaethyl[illegible] chlorid mit alkal. $H_2O_2$. **Phtalylsuperoxyd** $C_6H_4(CO_2)_2$, F. 133⁰ u. Z., ver[illegible] beim Ueberhitzen, entsteht aus Phtalchlorid mit Natriumsuperoxydhydrat, i[illegible] unlöslich in allen Lösungsmitteln und gibt beim Behandeln mit 1 Mol. [illegible] Natronlauge Phtalmonopersäure (B. **34**, 762).

**Phtalaminsäure** $C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [4]CONH_2\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}[1]C(NH_2)(OH)\\ [2]CO\end{cases}\!\!>O$, F. 14[illegible] aus Anhydrid und Ammoniak und aus Phtalimid mit Barytwasser (B. **19**, 14[illegible]

**Anilsäure**, F. 192⁰. **Phtalsrediamid** $C_6H_4\begin{cases}[1]CONH_2\\ [2]CONH_2\end{cases}$ oder $C_6H_4\begin{cases}[1]C(NH_2)\\ [2]CO\end{cases}\!\!>$, schmilzt bei 140—160⁰, indem es in Phtalimid übergeht. Es entsteht aus E[illegible] oder Chlorid mit Ammoniak (B. **19**, 1399, **21**, R. 612; **24**. R. 3[illegible] R. 911; C. 1903 II, 432).

**Phtalimid** $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\ [2]CO\end{cases}\!\!>NH$ oder $C_6H_4\begin{cases}[2]C(=NH)\\ [1]CO\end{cases}\!\!>O$, F. 238⁰. [illegible] entsteht aus Phtalylchlorid oder Phtalsäureanhydrid mit Ammoniak, durch Erhitzen von Phtalsäure mit Rhodanammonium (B. **19**, 2283), aus Phtal-amid und durch intramoleculare Atomverschiebung aus o-Cyanbenzoesäure (S. 307). Mit alkoholischem Kali bildet es **Phtalimidkalium** $C_6H_4(CO)_2NK$ aus dem durch doppelten Austausch Salze der Schwermetalle erhalten werden können. Das Phtalimidkalium setzt sich leicht mit organischen Halogenver-bindungen um und dient zur Darstellung zahlreicher Amine verschiedener Art. Während auf diese Weise mit Halogenalkylen symmetrische Alkylimide der Formel $C_6H_4(CO)_2NR$ erhalten werden, z. B. s-**Methyl-** und **Benzylphtalimid** F. 132⁰ und 115⁰, werden aus den Phtalalkylaminsäuren mit Acetylchlorid unsym. Alkylimide der Formel $C_6H_4\begin{cases}C{:}(NR)\\ CO\end{cases}\!\!>O$ gebildet: **as-Methyl-** und **Benzylphtalimid**, F. 78⁰ und 81⁰ (B. **27**, R. 737).

Beim Bromiren von s-Methylphtalimid erhält man **Brommethylphtal-imid** $C_6H_4(CO)_2NCH_2Br$, F. 150⁰; dieses geht beim Behandeln mit Wasser in **Oxymethylphtalimid** $C_6H_4(CO)_2N.CH_2OH$, F. 142⁰, über, das man auch durch Vereinigung von Phtalimid mit Formaldehyd bei 100⁰ gewinnen kann und welches sehr leicht wieder in diese Componenten zerfällt; durch Conden-sation mit Benzolen mittelst conc. Schwefelsäure erhält man aus dem [illegible] methylphtalimid Benzylphtalimide (C. **1902** II, 1164). Aus Aethylphtalimid [illegible] Alkylmagnesiumhaloïden entstehen Producte der Formel $C_6H_4\begin{cases}CO\\ C(OH)Alk\end{cases}\!\!>NC_2H_5$ (B. **37**, 385).

Durch Reduction geht Phtalimid in Phtalimidin (S. 298), mit Brom und Alkali-lauge in *Anthranilsäure* (S. 262) über. Das bei letzterer Reaction als Zwischen-product anzunehmende **Bromylphtalimid** $C_6H_4(CO)_2NBr$, F. 206—207⁰, erhält man aus Phtalimidnatrium mit 1 Mol. Brom in wässeriger Lösung bei 0⁰; **Chlor-phtalimid** $C_6H_4(CO)_2NCl$, F. 183—185⁰, entsteht auch beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Suspension von Phtalimid (C. **1903** I, 744). Mit Natriumalkoholat geben diese Verbindungen zunächst *Carboxalkylanthranilsäureester* (S. 264; B. **33** [illegible]

s-**Phtalanil** $C_6H_4(CO)_2NC_6H_5$, F. 208°, aus Phtalsäure und Anilin; as-**Phtalanil** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(NC_6H_5)\\CO\end{matrix}\right\}>O$, F. 116°, entsteht aus Phtalanilsäure mit Acetylchlorid (B. **32**, 1991; **36**, 996; C. 1903 II, 432). **Phtalylphenylhydrazid** $C_6H_5(CONHNHC_6H_5)_2$, F. 161°. **Phtalylhydrazin** $C_6H_4(CONH)_2$ aus Phtalsäureanhydrid und Hydrazinhydrat, sublimirt bei 200°; ein isomeres Phtalhydrazin wird aus Phtalimid und Hydrazin erhalten (B. **28**, R. 429; **29**, R. 987). α-**Phtalylphenylhydrazin** $C_6H_4(CO)_2N.NHC_6H_5$, F. 178°. β-**Phtalylphenylhydrazin** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CONH\\CONC_6H_5\end{matrix}\right.$, F. 210° (B. **19**, R. 303; **20**, R. 255). **Phtalylhydroxylaminsäure** $C_6H_4(COOH)C(OH)NHOH$, F. 220° u. Z., aus Phtalsäureanhydrid und Hydroxylamin in der Kälte, geht beim Erwärmen der Lösung in **Phtalylhydroxylamin** $C_6H_4(CO)_2NOH$, F. 230° über; beide Körper werden durch Behandlung mit Alkali in Anthranilsäure umgelagert (C. **1902** I, **1083**; II, 1286, 1439).

**Phtalylglycocollester** $C_6H_4(CO)_2NCH_2CO_2R$ wird durch Natriumaethylat in den isomeren *Oxyisocarbostyrilcarbonsäureester* (s. d.) umgelagert (B. **33**, 981).

Nitrile der Phtalsäure: o-**Cyanbenzoësäure**, entsteht bei der Behandlung von Anthranilsäure mit salpetriger Säure und Kupfercyanür. Sie lagert sich beim Erwärmen in das isomere Phtalimid um (B. **18**, 1496; **19**, 2283; **25**, R. 910). o-**Cyanbenzoësäureester**, F. 70° (B. **19**, 1491). o-**Cyanbenzotrichlorid** $CN[2]C_6H_4CCl_3$, F. 94°, Kp. 280°, aus o-Tolunitril (B. **20**, 3199). o-**Cyanbenzamid**, *o-Phtalonitrilamid*, F. 203°, aus o-Cyanbenzaldoxim durch Umlagerung (S. 302). o-**Phtalonitril** $C_6H_4[1,2](CN)_2$, F. 141°, aus o-Amidobenzonitril mittelst der Diazoverbindung (B. **29**, 630), sowie aus o-Cyanbenzaldoxim durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.

Substituirte o-Phtalsäuren. Aus substituirten Naphtalinen und aus substituirten Toluylsäuren wurden durch Oxydation substituirte Phtalsäuren erhalten. 3,6-**Dichlorphtalsäure**, Anhydrid, F. 191° und 3,4,6-**Trichlorphtalsäure**, Anhydrid, F. 148°, werden durch Oxydation gechlorter Naphtaline erhalten (B. **34**, 2107). **Tetrachlorphtalsäure** $C_6Cl_4(CO_2H)_2$, F. 250° unter Anhydridbildung, entsteht aus Pentachlornaphtalin (A. **149**, 18). Es wurden einmal verschiedene Aethylester, F. 60° und 124°, aus dem Chlorid einer- und dem Silbersalz anderseits erhalten (A. **238**, 326).

4,5-**Dibromphtalsäure**, Anhydrid, F. 214°, aus Phtalsäureanhydrid mit Brom in conc. Schwefelsäure, gibt beim Kochen mit Kalilauge 4,5-Dioxyphtalsäure (B. **34**, 2741).

3- und 4-**Jod-o-phtalsäure**, F. 206° und 182° (B. **29**, 1575, R. 972). **Tetrajod-o-phtalsäure**, F. 324—327° (B. **29**, 1634).

3- und 4-**Nitro-o-phtalsäure**, F. 219° und 161° entstehen neben einander beim Nitriren der Phtalsäure; Anhydride, F. 164° und 114°, **Imide**, F. 216° und 202°. 3-**Nitrophtalylchlorid**, F. 77° (B. **34**, 3735, 4351; C. 1902 II, 359; 1903 II, 430). Ueber Bildung von 3-**Nitrophtalestersäuren**, α- F. 144°, β- F. 157°, und deren Verhältniss zur V. Meyer'schen Veresterungsregel (S. 244) s. B. **35**, 3857. Durch Reduction der Nitrophtalsäuren erhält 3- und 4-**Amidophtalsäure** (B. **36**, 2494).

**Sulfo-o-phtalsäure** wird durch Erhitzen von Naphtolen, Naphtylaminen und Naphtalinsulfosäuren mit conc. Schwefelsäure und Quecksilber auf 220° bis 300° erhalten (B. **29**, 2806).

**Oxy-o-phtalsäuren.** Die Oxy-o-phtalsäuren sind durch die Schmelzpunkte ihrer Anhydride gekennzeichnet, in die sie beim Erhitzen übergehen.

3-**Oxy-o-phtalsäureanhydrid**, F. 147⁰ (B. **16**, 1965). **Dinitro-3-oxy-phtalsäure** ist die sog. Juglonsäure, die auch aus Juglon, einem Naphtalinderivat, mit Salpetersäure entsteht (B. **19**, 168). 4-**Oxy-o-phtalsäureanhydrid**, F. 165⁰ (A. **283**, 232). p-**Dioxy-o-phtalonitril**, o-*Dicyanhydrochinon* (HO)₂ $C_6H_2[1,2](CN)_2+2H_2O$ entsteht aus Chinon mit nascirender Blausäure (S. ...), es geht beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure in **Dioxyphtalimid** $C_6H_2(OH)_2$ $(CO)_2NH$ über, das beim Kochen mit Salzsäure unter $CO_2$-Abspaltung p-Dioxybenzoësäure liefert (B. **33**, 675).

**Norhemipinsäure-**, 3,4-**Dioxyphtalsäureanhydrid**, F. 238⁰, entsteht aus 3,4-**Dichlormethoxyphtalsäureanhydrid** $(ClCH_2O)_2C_6H_2(CO)_2O$, F. 155⁰, dem Einwirkungsproduct von $PCl_5$ bei 180⁰ auf Hemipinsäure, durch Erwärmen mit Wasser. **Hemipinsäureanhydrid**, 3,4-**Dimethoxyphtalsäureanhydrid**, F. 167⁰, die Säure entsteht neben Opiansäure und Mekonin bei der Oxydation von *Narcotin*, auch neben Mekonin beim Schmelzen von Opiansäure mit Kali:

$$(CH_3O)_2C_6H_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} \longleftarrow (CH_3O)_2C_6H_2\begin{cases}COOH\\CHO\end{cases} \longrightarrow (CH_3O)_2C_6H_2\begin{cases}CO\\CH_2\end{cases}\!\!>O$$

Hemipinsäure  Opiansäure (S. 302)  Mekonin (S. 299).

Ueber Hemipinestersäuren, Hemipinamidosäuren und Hemipinimide etc. s. B. **29**, R. 96; M. **18**, 589; C. **1903** II, 492.

6-**Amidohemipinsäure** entsteht durch Kochen mit Barytwasser aus der sog. **Azoopiansäure** oder 2,3-**Dimethoxy-5,6-anthranilcarbonsäure** (S. 302).

**Normetahemipinsäureanhydrid**, 4,5-*Dioxyphtalsäureanhydrid*, F. 247⁰. **Metahemipinsäureanhydrid**, F. 175⁰. Die **Metahemipinsäure** oder 4,5-**Dimethoxy-o-phtalsäure** wurde beim Abbau des *Papaverins* (s. d.) erhalten (B. **18**, R. 902). Methylenmetahemipinaethersäure $(CH_2O_2)C_6H_2(COOH)_2$, die **Hydrastsäure**, welche durch Oxydation von *Hydrastinin* entsteht. Durch Oxydation von *Cotarnin* entsteht **Cotarnsäure** oder Methylenmethylaether-3,4,5-trioxy-o-phtalsäure $(CH_2O_2)(CH_3O)C_6H(COOH)_2$.

**Isophtalsäure, Benzol-m-dicarbonsäure** $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[3]CO_2H\end{cases}$, schmilzt über 300⁰ und sublimirt; sie entsteht durch Oxydation von m-Xylol (S. 50) und m-Toluylsäure mit Chromsäuremischung oder Permanganat (B. **36**, 1798); aus m-Phtalylalkoholaethylaether, dem Umwandlungsproduct von m-Xylylenbromid (S. 295) mit alkoholischem Kali, durch weitere Oxydation (B. **21**, 47); aus m-Dicyanbenzol und m-Cyanbenzoësäure (S. 309). Die beiden letzten Bildungsweisen vermitteln Kernsynthesen aus den entsprechenden Amidoverbindungen, dem m-Phenylendiamin und der m-Amidobenzoësäure. Die Isophtalsäure wird auch aus m-sulfo- und m-brombenzoësaurem und aus benzoësaurem Kalium durch Schmelzen mit Natriumformiat erhalten, in den beiden letzteren Fällen neben Terephtalsäure, ferner aus m-Dibrombenzol mit Natriumamalgam und Chlorkohlensäureester. Sie entsteht auch beim Erhitzen von Hydropyromellith- und Hydroprehnitsäure (S. 314).

Sie löst sich in 460 Th. kochenden und 7800 Th. kalten Wassers. Sie bildet kein Anhydrid, durch Reduction geht sie in Tetrahydroisophtalsäure über. Ihr Baryumsalz $C_6H_4(CO_2)_2Ba+6H_2O$ (A. **260**, 30) ist in Wasser

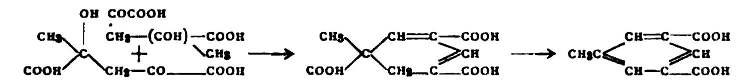
leicht löslich (Unterschied von Phtalsäure und Terephtalsäure). Dimethylester F. 64°. Dichlorid F. 41°, Kp. 276°, Dihydrazid, F. 220°, gibt mit salpetriger Säure: Isophtalazid $C_6H_4(CON_3)_2$, F. 56°, das beim Kochen mit Alkohol in m-Phenylenurethan $C_6H_4(NHCO_2C_2H_5)_2$ umgewandelt wird (B. **29**, R. 987).

m-**Cyanbenzoësäure**, F. 217° (B. **20**, 524). m-**Dicyanbenzol**, F. 158° (B. **17**, 1430).

**Substituirte Isophtalsäuren.** Die 5-**Chlor-**, 5-**Jod-**, 5-**Amido-isophtalsäure** können von der 5-Nitroisophtalsäure ausgehend bereitet werden. Beim Nitriren und Sulfuriren entstehen aus Isophtalsäure die 5-**Nitro-** und die 5-**Sulfo-isophtalsäure** (vgl. Benzoësäure S. 260, 269). Die 4-**Brom-**, 4-**Jod-**, 4-**Amido-** und 4-**Sulfoisophtalsäure** wurden durch Oxydation entsprechender Toluylsäuren erhalten (B. **24**, 3778; **28**, 84; **25**, 2795; **14**, 2278). 4-**Chlorisophtalsäure**, F. 294°, und 4-**Acetamidoisophtalsäure**, F. 289°, werden auch aus Chlor- und Acetaminoxylol durch Oxydation mit Permanganaten erhalten (B. **86**, 1799, 1803). **Tetrachlor-**, **Tetrabrom-**, **Tetrajodisophtalsäure** schmelzen bei 181°, 290°, 310° (B. **29**, 1632). **Tetraamidoisophtalsäure** $C_6(NH_2)_4(COOH)_2$ ist von der Isopurpursäure ausgehend gewonnen worden, welche wahrscheinlich als das Dinitril einer Dinitroamidooxyisophtalsäure zu betrachten ist (vgl. S. 179).

**Homologe Isophtalsäuren.** Von den vier theoretisch möglichen Methylisophtalsäuren ist die Uvitinsäure hervorzuheben.

**Uvitinsäure**, *Mesidinsäure*, *5-Methylisophtalsäure* $CH_3[5]C_6H_3[1,3](CO_2H)_2$, F. 287°, entsteht durch Oxydation von Mesitylen (S. 51) mit verdünnter Salpetersäure. Synthetisch ist sie aus Brenztraubensäure (*uva*, Traube) (S. 36) erhalten worden. Bei dieser Reaction bildet sich zunächst aus 2 Mol. Brenztraubensäure beim Kochen mit Barytwasser oder besser Natronlauge ein aldolartiges Condensationsproduct: *Parabrenztraubensäure*; von letzterer condensiren sich weiterhin 2 Molecüle unter Austritt von *Oxalsäure* und Wasser zu Methyldihydrotrimesinsäure, welche bei längerem Kochen mit Barytwasser oder besser beim Eintragen in heisse concentrirte Schwefelsäure nach Verlust von $CO_2$ unter Abgabe von 2 H-Atomen in Uvitinsäure übergeht (Wolff A. **305**, 125):



Wendet man ein Gemenge von Brenztraubensäure mit Propyl- oder Isobutylaldehyd an, so entsteht: 5-**Aethyl-** und 5-**Isopropylisophtalsäure** (Döbner, B. **23**, 377; **24**, 1746). Durch Chromsäuremischung werden diese Säuren zu Trimesinsäure (S. 313) oxydirt. Beim Erhitzen mit Kalk gibt die Uvitinsäure zuerst m-Toluylsäure, dann Toluol.

**Xylidinsäure**, *4-Methylisophtalsäure* $CH_3[4]C_6H_3[1,3](CO_2H)_2$, F. 282°, entsteht durch Oxydation von Pseudocumol (S. 51), von p-Xylyl- und Isoxylylsäure (S. 241) mit verdünnter Salpetersäure. Mit $MnO_4K$ oxydirt gibt sie Trimellithsäure (S. 313). 2-**Methylisophtalsäure**, F. 235°, durch Reduction von 2,6-Dicarbonphenylglyoxylsäure mit KJ und Phosphor (B. **29**, R. 283).

**Oxyisophtalsäuren** wurden nach denselben Methoden aus Oxybenzoësäuren und Aldehydoxybenzoësäuren erhalten, wie diese aus Phenolen und Phenolaldehyden; auch Amido- und Sulfocarbonsäuren dienten als Ausgangsmaterial (B. **16**, 1966; **25**, R. 9).

**2-Oxy-, 4-Oxy-, 5-Oxyisophtalsäure**, F. 243°, 305°, 288°.

**5,2-Nitrooxyisophtalsäure**, F. 214°, aus Nitromalonaldehyd und Aceton-dicarbonsäure (vgl. S. 36) (C. 1900 II, 561).

**Dioxyisophtalsäure**, *Resodicarbonsäure*, F. 305°, s. B. **32**, 2796.

Oxyuvitinsäuren: Von diesen ist die **4-Oxyuvitinsäure** ($CH_3$)(HO)[4]$C_6H_2$[1,3]($CO_2H)_2$ hervorzuheben, die bei der Einwirkung von Chloroform, Chloral oder Trichloressigsäureester auf Natriumacetessigester (S. 3) gebildet wird, wobei als Zwischenglied der Methenylbisacetessigester (s. Bd. I) anzunehmen ist (A. **297**, 11).

**Terephtalsäure**, *Benzol-p-dicarbonsäure* $C_6H_4$[1,4]($CO_2H)_2$ sublimirt ohne zu schmelzen. Sie entsteht wie die Isophtalsäure aus m-Benzolabkömmlingen, so aus p-Derivaten: p-Xylol, p-Toluylsäure, p-Cyanbenzoësäure, p-Dicyanbenzol, p-Dibrombenzol u. a. m. Man stellt sie durch Oxydation von Kümmelöl, einem Gemisch von Cymol (S. 53) und Cuminol (S. 224) mit Chromsäuremischung oder aus p-Toluidin (B. **22**, 2178) dar.

Die Terephtalsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich. Bei der Reduction geht sie in Di-, Tetra- und Hexahydroterephtalsäure über. Sie bildet kein Anhydrid.

Baryumsalz $C_8H_4O_4Ba + 4H_2O$, sehr schwer löslich. Methylester F. 140°. Chlorid F. 78°, Kp. 259°. Aminsäure F. 214°. Dihydrazid F. über 300°. Diazid $C_6H_4[1,4](CON_3)_2$, F. 110° (B. **29**, R. 987).

**Terephtaldipersäure** $C_6H_4[1,4](COOOH)_2$, schwer lösliche, explosive Nadeln, entsteht aus Terephtalylchlorid mit alkal. Wasserstoffsuperoxyd und wird aus der alkalischen Lösung durch $CO_2$ als Mononatriumsalz gefällt; ihr Aethylester $C_6H_4(CO_2.OC_2H_5)_2$, F. 37°, aus Therephtalylchlorid mit Baryumaethylperoxyd $Ba(O.OC_2H_5)_2$ (B. **34**, 766).

**p-Cyanbenzoësäure** CN[4]$C_6H_4CO_2H$, F. 214°, aus p-Amidobenzoesäure (S. 31, 267). **p-Dicyanbenzol** $C_6H_4[1,4](CN)_2$, F. 215°.

**Mononitroterephtalsäure**, F. 259°, und **Sulfoterephtalsäure** entstehen beim Nitriren und Sulfuriren der Terephtalsäure. 2,3-, 2,6- und 2,5-Dinitroterephtalsäure sind ebenfalls bekannt (B. **28**, 81) **Tetrachlor-, Tetrabrom-, Tetrajodterephtalsäure** s. B. **29**, 1625, 2833.

**Alkylterephtalsäuren**. Bei der Oxydation von Pseudocumol und von Durol entstehen die **4-Methylterephtalsäure**, *a-Xylidinsäure*, F. 283°, und **2,5-Dimethylterephtalsäure**, *β-Cumidinsäure* (B. **19**, 2510).

**Oxyterephtalsäuren.** Aus der Nitroterephtalsäure wurde die **Oxyterephtalsäure** erhalten, sie sublimirt ohne zu schmelzen. Von den drei theoretisch möglichen Dioxyterephtalsäuren ist die **2,5-Dioxyterephtalsäure** wegen des Zusammenhanges mit Succinylbernsteinsäureester hervorzuheben, aus dem ihr Diaethylester durch Entziehung von 2H mittelst Brom oder Phosphorpentachlorid entsteht (B. **22**, 2107). Derselbe Ester bildet sich auch durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Dibromacetessigester (A. **219**, 78).

**2,5-Dioxyterephtalsäure** $(HO)_2C_6H_2(CO_2H)_2 + 2H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen und wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Beim raschen Destilliren zerfällt sie in $2CO_2$ und Hydrochinon (S. 195). **2,5-Dioxyterephtalsäurediaethylester**, F. 133°, krystallisirt in zwei verschiedenen Formen: bei gewöhnlicher Temperatur in *gelbgrünen Prismen* oder Tafeln, die

höherer in *farblosen Blättchen*, in welchen er auch sublimirt. Seinen meisten Reactionen nach verhält sich der Ester wie ein Hydroxylderivat: er verbindet sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin und bildet durch Einwirkung von Natrium und Alkyljodiden Dialkylaether. Anderseits reagirt er nicht mit Phenylcyanat (S. 97) (B. **23**, 259) und zeigt einige Analogien mit Succinylbernsteinsäureester; er wird daher auch als Chinon- oder als Diketoverbindung aufgefasst:

$$C_2H_5O_2C\,C{\lt}\begin{matrix}C(OH)-CH\\CH=C(OH)\end{matrix}{\gt}C.CO_2C_2H_5 \quad \text{oder} \quad C_2H_5O_2C.C{\lt}\begin{matrix}CO-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}{\gt}C.CO_2C_2H_5.$$

Durch Reduction, Kochen mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, wird Dioxyterephtalsäureester wieder in Succinylbernsteinsäureester übergeführt (B. **19**, 432; **22**, 2169) Mit Hydroxylaminchlorhydrat bildet er eine Dihydroxamsäure; zugleich entsteht **Tetrahydrodioxyterephtalsäure** (B. **22**, 1280).

Die beiden physikalischen Modificationen des Dioxyterephtalsäureesters und analoger Verbindungen entsprechen nach Hantzsch zwei desmotropen Zuständen und zwar die gefärbte Modification der Chinonformel, die ungefärbte aber der Hydroxylformel (B. **22**, 1294). Indessen kann die Farbe nicht als sicheres Kriterium zur Unterscheidung der Ketonform von der Hydroxylform dienen, und auch durch chemische Reactionen wird die Annahme der desmotropen Formen nicht erwiesen (Nef, B. **23**, R. 585; Goldschmidt, B. **23**, 260).

**Succinylobernsteinsäure,** aus deren Ester durch Wasserstoffentziehung der 2,5-Dioxyterephtalsäureester entsteht, wird bei den hydroaromatischen Verbindungen abgehandelt.

Trioxydicarbonsäuren. **Gallocarbonsäure,** *Trioxy-o-phtalsäure* $(HO)_3[3,4,5]C_6H(CO_2H)_2$, F. 270° u. Zers., entsteht aus Pyrogallol neben Pyrogallolcarbonsäure beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf 130° (B. **18**, 1876).

b. **Aromatische Dicarbonsäuren,** die $1CO_2H$ am Kern und $1CO_2H$ in der Seitenkette enthalten. Die drei α-Homophtalsäuren oder Phenylessigcarbonsäuren sind bekannt. Die o-Säure bildet leicht heterocyclische Abkömmlinge.

**Phenylessig-o-carbonsäure,** *o-α-Homophtalsäure* $CO_2H[2]C_6H_4CH_2CO_2H$ schmilzt unter Wasserabspaltung bei 175°. Sie entsteht beim Schmelzen von Gummigut mit Kalihydrat (B. **19**, 1654), durch Oxydation von *Inden* (s. d.) mit Kaliumpermanganat (B. **32**, 29), sowie durch Reduction der Phtalonsäure mit HJ-Säure (B. **31**, 375) und durch Verseifen ihrer Nitrile. Anhydrid F. 141° geht beim Erhitzen unter Abspaltung von CO in *Hydrodiphtallactonsäure* über (B. **31**, 376).

**o-Homophtalimid,** F. 233°, wird aus dem Ammoniumsalz durch Erhitzen und aus dem Dinitril mit Säuren erhalten, indem sich die in letzterem Falle zunächst entstehende o-Cyanphenylessigsäure in Homophtalimid umlagert, wie die o-Cyanbenzoësäure in Phtalimid (S. 306) (B. **23**, 2478). Bemerkenswerth ist die Umwandlung von o-Homophtalimid durch Behandlung mit $POCl_3$ in *Dichlorisochinolin*, das sich mit Jodwasserstoffsäure zu *Isochinolin* reduciren lässt (B. **27**, 2232, 2492);

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2CN\\[2]CN\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CH_2-CO\\CO-NH\end{cases} \xrightarrow{POCl_3} C_6H_4\begin{cases}CH=CCl\\CCl=N\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CH=CH\\CH=N\end{cases}$$

o-Cyanbenzylcyanid Homophtalimid Dichlorisochinolin Isochinolin.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird Homophtalimid unmittelbar in Isochinolin (s. d.) verwandelt. Im Homophtalimid werden bei Einwirkung von Kalilauge und Halogenalkyl beide Wasserstoffatome der $CH_2$-Gruppe durch

Alkoholradicale ersetzt, was beim Homophtalsäureester ebensowenig, wie beim Phenylessigester der Fall ist (B. **20**, 2500). Aus den Monalkyl-o-cyanbenzylcyaniden entstehen Monalkylhomophtalimide, die sich auf dieselbe Weise wie das Homophtalimid in *Alkylisochinoline* umwandeln lassen (B. **20**, 2499).

ω-**Cyan-o-toluylsäure** $CO_2H[2]C_6H_4CH_2CN$, F. 116° unt. Zers., ihr Kaliumsalz entsteht aus Phtalid (S. 298) mit Cyankalium (A. **233**, 102).

o-**Cyanbenzylcyanid**, o-β-*Homophtalonitril* $CN[2]C_6H_4CH_2CN$, F. 81°, aus o-Cyanbenzylchlorid [S. 298). Mit Kalilauge und Halogenalkylen lässt sich ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch ein Alkoholradical ersetzen (s. Homophtalimid). Mit Acetylchlorid geht es in ψ-**Diacetyl-o-cyanbenzylcyanid** $CN.C_6H_4C(CN){:}C(CH_3)OCOCH_3$ über, das sich in 3-Methylisochinolin (s. d.) umwandeln lässt (B. **27**, 2232).

**Homoisophtalsäure**, F. 185° (B. **36**, 3611), und **Homoterephtalsäure** sublimiren beide. m- und p-**Cyanbenzylcyanid**, F. 88° und 100° (B. **24**, 2416). Von der Homoterephtalsäure sind ausser dem Dinitril die beiden Nitril- und Aminsäuren, die beiden denkbaren Amidnitrile und das Diamid dargestellt worden (B. **22**, 3207; **26**, R. 89, 602).

o-**Hydrozimmtcarbonsäure** $CO_2H[2]C_6H_4CH_2CH_2CO_2H$, F. 165°, entsteht durch Oxydation von *Tetrahydro-β-naphtylamin* mit $MnO_4K$ und durch Reduction von Dihydroisocumarincarbonsäure (B. **26**, 1841), sowie von o-Carbonphenylglycerinsäure-δ-lacton (B. **25**, 888). Sie gibt bei der trockenen Destillation α-Hydrindon (B. **26**, 708).

o-**Cyanbenzylessigester**, **Cyanhydrozimmtester** $CN[2]C_6H_4[1]CH_2CH_2CO_2C_2H_5$, F. 98°, entsteht durch Umwandlung der Einwirkungsproducte von Acetessigester oder Malonsäureester und Natriumaethylat auf Cyanbenzylchlorid (B. **22**, 2017; **31**, 2885). Mit conc. Salzsäure geht er in α-Hydrindon (s. d.) über: $C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}CH_2$.

**Phenylbutter-o-carbonsäure** $CO_2H[2]C_6H_4CH_2CH_2CH_2CO_2H$, F. 13? (B. **18**, 3118).

c. **Aromatische Dicarbonsäuren**, deren beide Carboxyle in verschiedenen Seitenketten stehen.

o-, m-, p-**Phenylendiessigsäure** $C_6H_4(CH_2CO_2H)_2$, F. 150°, 170° und 244°, entstehen aus den Xylylencyaniden (B. **26**, R. 941). Die o-Phenylendiessigsäure wurde auch durch Oxydation von Dihydronaphtalin (s. d.) erhalten. Ihr Calciumsalz liefert bei der Destillation β-Hydrindon (s. d.) (B. **26**, 1?).

o-**Phenylenessigpropionsäure** $C_6H_4(CH_2COOH)[2](CH_2CH_2COOH)$, F. 139°, entsteht aus β-Oxy-α-naphtoësäure durch Ringspaltung mittelst Na und Amylalkohol, ähnlich wie Pimelinsäure aus Salicylsäure (S. 42 u. 283); durch Destillation ihres Kalksalzes geht sie wieder in β-Ketotetrahydronaphtalin über (B. **28**, R. 745).

o-, m-, p-**Phenylendipropionsäure** $C_6H_4(CH_2CH_2COOH)_2$, F. 161°, 1?° und 223°, entstehen aus den Xylylendimalonsäuren (B. **19**, 436; **21**, 37); ebenso p-**Phenylendiisobuttersäure** $C_6H_4[CH_2CH(CH_3)COOH]_2$, F. 169°, aus p-Xylylendimethylmalonsäure (B. **34**, 2789).

**9. Aldehydodicarbonsäuren.** 2-**Aldehydoisophtalsäure**, F. 1??, entsteht durch Erhitzen von 2,6-Dicarbophenylglyoxylsäure (B. **26**, 1767; **30**, 686).

5-**Aldehydo-4-oxy-** und 5-**Aldehydo-2-oxyisophtalsäure** entstehen aus den entsprechenden Oxyisophtalsäuren mit $CHCl_3$ und Alkalilauge (B. **11**, 793).

**10. Tricarbonsäuren.** Die drei isomeren Benzoltricarbonsäuren $C_6H_3(CO_2H)_3$ sind bekannt.

**Trimesinsäure**, 1,3,5-*Benzoltricarbonsäure*, F. 380°, sublimirt schon gegen 200°. Sie entsteht 1. durch Oxydation von Mesitylen mit Permanganat (B. **36**, 1799), von Mesitylensäure und Uvitinsäure (S. 309) mit Chromsäuremischung, 2. aus Mellithsäure (S. 314) durch Erhitzen mit Glycerin und aus Hydro- oder aus Isohydromellithsäure mit Schwefelsäure. Synthetisch entsteht sie 3. aus Benzol-1,3,5-trisulfosäure (S. 161) durch Erhitzen mit Cyankalium und Verseifung des Tricyanbenzols. Durch Condensation einiger aliphatischer Substanzen (S. 36) sind die Trimesinsäure und ihre Ester erhalten worden: 1. Trimesinsäure bildet sich bei der Polymerisation von Propiolsäure, 2. ihr Monomethylester bei der Einwirkung von Kalilauge auf Cumalinsäure (B. **24**, R. 750), 3. ihr Triaethylester aus Formylessigester. Auf intermediärer Bildung des letzteren dürfte 4. auch die Synthese des Trimesinsäureesters aus Ameisenester und Halogenessigestern durch Zink (C. 1898 II, 472) beruhen.

**Trimesinsäuretrimethylester** F. 143°, **Triaethylester** F. 133°.

**Trimellithsäure**, 1,2,4-*Benzoltricarbonsäure* schmilzt bei 216° unter Zerfall in Wasser und **Trimellithanhydridsäure** $CO_2H[4]C_6H_3(CO)_2O$, F. 158°. Sie entsteht neben Isophtalsäure beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure mit Schwefelsäure, durch Oxydation von Xylidinsäure mit Kaliumpermanganat und aus Amidoterephtalsäure (B. **19**, 1635). Am leichtesten gewinnt man sie neben Isophtalsäure durch Oxydation von Colophonium mit Salpetersäure (A. **172**, 97).

**Hemimellithsäure**, 1,2,3-*Benzoltricarbonsäure* zersetzt sich gegen 185° in $H_2O$,$CO_2$ und Phtalsäureanhydrid. Sie tritt beim Erhitzen von Hydromellophansäure auf, sowie bei der Oxydation von Phenylglyoxyldicarbonsäure, die aus Naphtalsäure mit $MnO_4K$ entsteht. **Triaethylester** F. 39° (B. **29**, R. 283; **31**, 2084).

**Oxytricarbonsäuren** sind aus Sulfotricarbonsäuren erhalten worden: **Oxytrimesinsäure** (A. **206**, 204). **Oxymethyltrimesinsäureester** und **Dioxytrimesinsäureester** werden durch Condensation von Aethoxyacetessigester und von Aethoxymalonester mit Na-Acetondicarbonsäureester erhalten (B. **32**, 2776). **Oxytrimellithsäure** s. B. **16**, 192.

Die bei den Benzolringbildungen (S. 36) erwähnten Körper **Phloroglucintricarbonsäureester** und **Dioxyphenylessigdicarbonsäureester**, die Condensationsproducte von Natriummalonsäureester und von Natriumacetondicarbonsäureester sind wahrscheinlich hydroaromatische Verbindungen (s. d.).

**11. Aromatische Tetracarbonsäuren.** Die drei isomeren Benzoltetracarbonsäuren sind bekannt. Durch Reduction gehen sie in Tetrahydrobenzoltetracarbonsäuren (s. d.) über.

**Pyromellithsäure**, 1,2,4,5-*Benzoltetracarbonsäure* $C_6H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 264° und zersetzt sich in Wasser und ihr Dianhydrid, welches beim Destilliren von Mellithsäure oder besser des Natriumsalzes mit Schwefelsäure entsteht. Die Säure bildet sich ferner bei der Oxydation von Durol und Durylsäure mit $MnO_4K$. Dianhydrid $O(CO)_2C_6H_2(CO)_2O$, F. 286°. Tetraaethylester, F. 53°. **Dinitro-** und **Diamidopyromellithsäuretetra-**

**aethylester**, F. 130⁰ und 134⁰. Der Diamidoaether wird durch Salpetersäure oxydirt zu

**Chinontetracarbonsäureester** $(O)_2C_6(CO_2C_2H_5)_4$, F. 149⁰, chinongelbe Nadeln. Er ist geruchlos, sublimirt leicht und wird durch Zinkstaub und Eisessig zu

**Hydrochinontetracarbonsäureester** $(HO)_2C_6(CO_2C_2H_5)_4$, F. 127⁰, reducirt, hellgelbe Nadeln; letzterer entsteht auch aus Natriumacetondicarbonsäureester mit Jod (B. **30**, 2570) und kann zu p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester (s. d.) reducirt werden (A. **287**, 25).

**Prehnitsäure**, *1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure* $C_6H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 237⁰ unter Anhydridbildung. Sie entsteht beim Erhitzen von Hydro- und Isohydromellithsäure mit Schwefelsäure neben Mellophansäure und Trimesinsäure, ferner durch Oxydation von Prehnitol (S. 52) mit $MnO_4K$ (B. **21**, 907). Die Salze der Säure bilden dem Mineral *Prehnit* ähnliche Krystalle.

**Mellophansäure**, *1,2,3,5-Benzoltetracarbonsäure* schmilzt bei 238⁰ unter Anhydridbildung. Sie entsteht durch Oxydation von Isodurol (S. 52) mit $MnO_4K$.

**12. Aromatische Pentacarbonsäure: Benzolpentacarbonsäure** $C_6H(CO_2H)_5 + 6H_2O$ zersetzt sich beim Schmelzen. Sie entsteht durch Oxydation von Pentamethylbenzol (S. 49) mit $MnO_4K$ (B. **17**, 376), sowie aus Holzkohle mit conc. Schwefelsäure (C 1901 II, 108).

**13. Aromatische Hexacarbonsäure: Mellithsäure,** *Honigsteinsäure* $C_6(CO_2H)_6$ schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung in Wasser, Kohlendioxyd und Pyromellithsäureanhydrid. Ihr Aluminiumsalz bildet den Honigstein, ein in Braunkohlenlagern vorkommendes honig- bis wachsgelb gefärbtes Mineral, das in quadratischen Pyramiden krystallisirt (B. **10**, 566). Auf die merkwürdige Bildung der Mellithsäure durch Oxydation von Holzkohle oder Graphit mit rauchender Salpetersäure (C. 1899 I, 42) und mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung wurde früher schon hingewiesen (S. 3). Sie entsteht auch, wenn Kohle bei der Electrolyse als positive Electrode angewandt wird (B. **16**, 1209), sowie durch Oxydation von Hexamethylbenzol mit $MnO_4K$. Da man das Hexamethylbenzol synthetisch darstellen kann, so ist durch diese letzte Bildungsweise die Synthese der Mellithsäure bewirkt.

Die Mellithsäure krystallisirt in seideglänzenden feinen Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sie ist sehr beständig und wird durch Säuren oder durch Chlor und Brom selbst beim Kochen nicht zersetzt. Mit Kalk destillirt bildet sie Benzol.

Geschichte. Die Mellithsäure wurde 1799 von Klaproth bei längerem Kochen von Honigstein mit Wasser aufgefunden und Honigsteinsäure genannt. Erst Baeyer bewies 1870, dass die Mellithsäure nichts anderes als Benzolhexacarbonsäure ist, indem er sie mit Kalk erhitzte, wodurch Benzol entsteht, und sie zu Hexahydromellithsäure reducirte (A. Suppl. **7**, 1).

Salze und Ester. Das Baryumsalz $C_6(CO_2)_6Ba_3 + 3H_2O$ ist in Wasser unlöslich. Methyl- und Aethylester schmelzen bei 187⁰ und 73⁰

**Chlorid** $C_6(COCl)_6$, F. 190⁰. **Mellimid,** *Paramid* $C_6[(CO)_2NH]_3$ entsteht durch trockene Destillation des Ammoniumsalzes. Es ist ein in Wasser und Alkohol unlösliches, weisses, amorphes Pulver, das sich, mit Wasser auf 200⁰ erhitzt, in das Triammoniumsalz der Mellithsäure verwandelt. Durch Alkalien geht das Paramid in

**Euchronsäure** $C_6[(CO)_2NH]_2(CO_2H)_2$, farblose Prismen, über. Mit Wasser auf 200⁰ erhitzt, wird die Euchronsäure zu Mellithsäure verseift. Nascirender Wasserstoff verwandelt sie in einen dunkelblauen Körper, das Euchron, aus dem an der Luft wieder farblose Euchronsäure entsteht. In Alkalien löst sie sich mit dunkelrother Farbe.

## 3. Aromatische Polyalkohole, bei denen an derselben Seitenkette mehr als ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.

Von den aromatischen Polyalkoholen, welche die Hydroxylgruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen derselben Seitenkette gebunden enthalten, sind nur die Glycole und ihre Oxydationsproducte einigermassen vollständig untersucht. Eine weiter ins Einzelne gehende Gliederung der mehrsäurigen Alkohole und ihrer Oxydationsproducte ist daher noch nicht nöthig, sondern die hierher gehörigen Verbindungen werden zweckmässig den Glycolen und deren Oxydationsproducten angeschlossen.

**1. Phenylglycole und Phenylglycerin. Styrolenalkohol,** *Phenylglycol* $C_6H_5CH(OH).CH_2(OH)$, F. 67⁰, Kp. 273⁰, aus Styroldibromid mit Potaschelösung, geht mit Salpetersäure oxydirt in *Benzoylcarbinol* und *Benzoylameisensäure* über (A. **216**, 293). Durch verdünnte Schwefelsäure werden zwei Molecüle zu β-Phenylnaphtalin (s. d.) condensirt. Methylenaether, Kp. 218⁰, aus Phenylglycol und Formaldehyd (B. **32**, 568). **Styroldichlorid,** *α,β-Dichloraethylbenzol* $C_6H_5CHCl\ CH_2Cl$, flüssig, und **Styroldibromid,** F. 60⁰, entstehen durch Addition der Halogene an Styrol (s. d.) oder Phenylaethylen.

**Phenylmethylglycol** $C_6H_5CH(OH).CH(OH).CH_3$, *α*-Modification, F. 53⁰, *β*-Modification, F. 93⁰. Dieses Glycol tritt wie das Hydrobenzoïn (s. d.) in zwei Modificationen auf, die aus dem entsprechenden Dibromid (aus n-Propylbenzol) entstehen (B. **17**, 709).

**Phenylbutylenglycol** $C_6H_5CH(OH)CH_2\ CH_2\ CH_2(OH)$, F. 75⁰, aus Benzoylpropionalhehyd (S. 318) und aus Benzoylpropylalkohol durch Reduction.

**Phenylisopropylaethylenglycol** $C_6H_5CH(OH).CH(OH)CH(CH_3)_2$, F. 81⁰, Kp. 286⁰, aus Benzaldehyd und Isobutylaldehyd durch Reduction.

**Methylen-m,p-dioxybenzylglycol** $[CH_2O_2][3,4]C_6H_3.CH_2CH(OH)CH_2(OH)$, F. 82⁰, und **Methylen-m,p-dioxyphenylaethylenmethylglycol** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$, F. 101⁰, entstehen aus *Safrol* (S. 348) und aus *Isosafrol* (S. 349) durch $MnO_4K$ (B. **24**, 3488). Ebenso entstehen aus *Eugenol* und *Isoeugenol* (S. 349) die entsprechenden Glycole: F. 68⁰ u. 88⁰.

**Stycerin** $C_6H_5CH(OH).CH(OH).CH_2(OH)$, $Kp_{38}$, 244⁰, gummiartige Masse, aus *Styronbromid* $C_6H_5CHBr.CHBr.CH_2OH$ und aus Zimmtalkohol mit $MnO_4K$ (B. **24**, 3491).

**2. Phenylalkoholaldehyde.** Wie sich zwei Molecüle Acetaldehyd miteinander zu Aldol condensiren lassen, so verbinden sich die Nitrobenzaldehyde mit Acetaldehyd unter dem Einfluss sehr verdünnter Natronlauge (2 pct.) zu den entsprechenden Aldolen, den **Nitrophenylmilchsäurealdehyden** $NO_2$. $C_6H_4CH(OH).CH_2CHO$, die sich mit noch einem Molecül Acetaldehyd additionell verbinden. Mit wasserentziehenden Mitteln, wie Essigsäureanhydrid, behandelt, gehen sie in die entsprechenden Nitrozimmtaldehyde über (B. 18, 71).

**o-Oxymandelsäurealdehyd, o-Oxyphenylglycolylaldehyd** $HO[2]C_6H_4CH(OH)CHO$, F. 64°, ist aus Cumarondichlorid (s. d.) durch Spaltung mit Natriumacetat erhalten worden (A. **818**, 96).

**Phenylglycerinaldehyd** $C_6H_5CH(OH)CH(OH)CHO$; sein Dimethylacetal, F. 80°, entsteht durch Oxydation von Zimmtaldehydacetal mit Permanganat; Phenylhydrazon, 170° (B. **31**, 1995).

**Phenyltetrose** $C_6H_5$ CH(OH) CH(OH) CH(OH).CHO, farbloser Syrup, entsteht durch Reduction des Phenyltrioxybuttersäurelactons (s. d.). Phenylhydrazon, F. 154°.

## 3. Phenylketole.

**Acetophenonalkohol,** *Benzoylcarbinol,* $C_6H_5CO.CH_2OH$, F. 73° (wasserhaltig) und F. 83° (wasserfrei, aus Aether), entsteht durch Oxydation von Phenylglycol und aus seinem Chlorid, dem ω-Chloracetophenon, durch Umwandlung in das Acetat und Verseifen desselben mit Soda (B. **16**, 1290); ferner aus ω-Diazoacetophenon (s. u.) durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure.

Beim Destilliren zerfällt es unter Bildung von Bittermandelöl. Als Keton bildet das Benzoylcarbinol mit primären Alkalisulfiten krystallinische Verbindungen, mit Hydroxylamin ein Oxim, F. 70°, mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon, F. 112°, und weiterhin das Osazon des Phenylglyoxals (S. **318**). Aehnlich dem Acetylcarbinol reducirt es schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, unter Bildung von Benzaldehyd und Benzoësäure, und alkalische Kupferlösung, wobei es zu Mandelsäure (S. 320) oxydirt wird (B. **14**, 2100). Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Phenylglyoxylsäure (S. 329). Mit CNH bildet es ein Cyanhydrin, das Nitril der α-Phenylglycerinsäure oder Atroglycerinsäure (S. 326).

**Bismethylbenzoylcarbinol** $\begin{matrix} C_6H_5C(OCH_3)—O—CH_2 \\ CH_2——O——C(OCH_3)C_6H_5 \end{matrix}$ (?) F. 192° aus Benzoylcarbinol mit Methylalkohol und Salzsäure (B. **28**, 1161).

**Benzoylcarbinolacetat** $C_6H_5CO.CH_2OCOCH_3$, F. 49°, Kp. 270°. **Benzoat** F. 117°. **Phenylaether,** F. 72°.

**ω-Chloracetophenon,** *Phenacylchlorid, Benzoylcarbinolchlorid* $C_6H_5CO.CH_2Cl$, F. 59°, Kp. 245°, entsteht durch Chloriren von siedendem Acetophenon (B. **10**, 1830) und aus Benzol, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid.

**ω-Bromacetophenon,** *Phenacylbromid* $C_6H_5CO.CH_2Br$, F. 50°, seine Dämpfe greifen die Schleimhäute stark an. Es entsteht aus Acetophenon und Brom und aus Dibromatrolactinsäure beim Erhitzen mit Wasser (B. **14**, 1237). Es verbindet sich mit Methylaethylsulfid zu Phenacylmethylaethylsulfiniumbromid $C_6H_5COCH_2S(CH_3)(C_2H_5)Br$, das sich mittelst Bromcamphersulfosäure in optisch aktive Componentèn spalten lässt: *asymmetrisches Schwefelatom* (C. 1900 II, 960). Mit überschüssigem alkoholischen

Ammoniak geht Phenacylbromid in *Isoindol* (s. d.) über, ein Pyrazinderivat. Mit Carbonsäureamiden und Carbonsäurethiamiden liefern die ω-Halogenacetophenone *Oxazol-* und *Thiazol*derivate (s. d.). In o-Stellung hydroxylirte ω-Halogenacetophenone wie **Gallochloracetophenon** $C_6H_2(OH)_3COCH_2Cl$, ω-**Bromresacetophenon** gehen leicht unter Halogenwasserstoffabspaltung in *Cumaron*derivate über (B. **30**, 299).

ω-**Jodacetophenon**, *Phenacyljodid* $C_6H_5COCH_2J$, F. 30°, aus ω-Chlor- oder Bromacetophenon mit Jodkalium (C. 1899 I, 559; B. **32**, 532). Es bildet mit Silbernitrit:

ω-**Nitroacetophenon** $C_6H_5COCH_2NO_2$, F. 108°; dieses wird ferner aus seinem Dimethylacetal $C_6H_5C(OCH_3)_2.CH_2.NO_2$, F. 56°, erhalten, das aus Phenylbromnitroaethylen $C_6H_5CH:CBrNO_2$ mit methylalkoholischem Kali entsteht, sowie endlich durch Spaltung seines Oxims $C_6H_5C(NOH).CH_2NO_2$, F. 96°, welches aus Styrolpseudonitrosit (S. 344) durch Kochen mit Alkohol gewonnen wird (B. **36**, 2558); es löst sich in Kali zu dem Salz $C_6H_5CO CH:NOOK$, durch Zinnchlorür wird es reducirt zu:

ω-**Amidoacetophenon** $C_6H_5.CO.CH_2NH_2$; dieses ist in freiem Zustand sehr unbeständig. Mit Natronlauge aus seinem Chlorhydrat abgeschieden, geht es in eine Base $C_{16}H_{14}N_2O$, F. 118°, über, die bei Gegenwart von Ammoniak *Isoindol* liefert. Das Chlorhydrat $C_6H_5CO.CH_2NH_2HCl$, F 183°, entsteht auch durch Reduction des Isonitrosoacetophenons (s. u.) mit Zinn und Salzsäure (B. **28**, 254); es liefert mit Natriumnitrit: ω-**Diazoacetophenon**, *Benzoyldiazomethan* $C_6H_5COCH<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}$, F. 50°, welches auch aus Benzoylacetondiazoanhydrid (S. 320) durch Spaltung mit Ammoniak entsteht. Diazoacetophenon wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in $N_2$ und Benzoylcarbinol (s. o.) zersetzt, mit Jod liefert es ω-Dijodacetophenon $C_6H_5COCHJ_2$, mit CNK verbindet es sich zu einem Kaliumsalz des Phenacylazocyanids $C_6H_5CO CH_2N:NCN$, farblose Krystalle, F. 72° u. Z., das mit Schwefelsäure Phenacylazocarbonamid $C_6H_5.COCH_2N:NCONH_2$, F. 217° u. Z., gibt (A. **325**, 141).

ω-**Methylamido-** und **Dimethylamidoacetophenon** sowie ω-**Trimethylamidoacetophenonbromid** $C_6H_5COCH_2N(CH_3)_3Br$ entstehen aus Phenacylbromid mit Mono-, Di- und Trimethylamin (C. 1899 I, 1284). ω-**Acetophenonanilid**, *Phenacylanilid* $C_6H_5.CO.CH_2NHC_6H_5$, F. 93°, entsteht aus ω-Bromacetophenon und Anilin (B. **15**, 2467) und lässt sich zu α-Phenylindol (s. d.) condensiren (B. **21**, 1071, 2196, 2595).

p-**Amidobenzoylcarbinol** $NH_2[4]C_6H_4COCH_2OH$, F. 165°, erhält man durch Umformung des synthetisch aus Acetanilid und Chloracetylchlorid mittelst $Al_2Cl_6$ darstellbaren p-Acetamidophenacylchlorids $CH_3CONHC_6H_4CO CH_2Cl$, F. 212° (B. **33**, 2644).

α-**Amidopropiophenon** $C_6H_5.CO.CH(NH_2)CH_3$ (B. **22**, 3250) ist isomer mit p-**Methyl-ω-amidoacetophenon** (B. **31**, 2133).

**Phenylacetylcarbinol** $C_6H_5CH(OH)COCH_3$, $Kp._{40}$ 135°, wird aus α-Brombenzylmethylketon $C_6H_5CHBrCOCH_3$ über das Acetat erhalten (C. 1904 I, 24).

Den Nitrophenylmilchsäurealdehyden (S. 316) entsprechen o- und p-**Nitrophenylmilchsäureketon**, F. 69° und 58°, die Condensationsproducte von o- und p-Nitrobenzaldehyd und Aceton in Gegenwart sehr verdünnter Natronlauge. Durch Kochen mit Wasser oder durch überschüssige Natronlauge wird das o-Nitroketon unter Abspaltung von Essigsäure und Wasser in *Indigo* (s. d.) verwandelt (B. **16**, 1968). Siehe auch Nitrobenzylidenacetone.

**Benzoylbutylcarbinol** $C_6H_5.CO.[CH_2]_3.CH_2OH$, F. 40° (B. **23**, R. 500).

## 4. Phenylaldehydketone.

*α*-Ketonaldehyde. **Phenylglyoxal**, *Benzoylformaldehyd* $C_6H_5CO.CH(OH)_2$, F. 73°, der wasserfreie Aldehyd kocht bei 142° (125 mm); riecht stechend. Phenylglyoxal entsteht aus seinem Aldoxim, dem Isonitrosoacetophenon, durch Kochen der Natriumbisulfitverbindung mit verd. Schwefelsäure (B. 22, 2557). Durch Alkalien wird es in Mandelsäure (S. 320) umgewandelt; durch Cyankali wird es zu Benzoylformoïn condensirt in ähnlicher Weise wie Benzaldehyd zu Benzoïn; mit o-Diaminen bildet es Chinoxaline (s. d.).

**ω-Dichloracetophenon** $C_6H_5.CO.CHCl_2$, Kp. 253° (B. 10, 531). **ω-Dibromacetophenon** $C_6H_5.CO.CHBr_2$, F. 36°, (B. 10, 2010; A. 195, 1[illegible]). **Dijodacetophenon** s. S. 317. **ω-Dichlor-o-nitroacetophenon**, F. 73° (A. 221, 328). **ω-Dibrom-o-, -m- und -p-nitroacetophenon**, F. 85°, 59°, 98°, (B. 18, 2203; 18, 2240; 22, 204).

**Isonitrosoacetophenon**, *Benzoylformoxim* $C_6H_5CO.CH(N.OH)$, F. 12[illegible], wird aus Acetophenon (S. 232) erhalten (B. 24, 1382; 25, 3459). Durch Reduction geht es in Isoindol (S. 317) über. **Phenylglyoxim** $C_6H_5.C(NOH).CH(NOH)$ ist in zwei Modificationen bekannt (vgl. Benzildioxime):

$$\begin{array}{ll} C_6H_5.C\text{———}C.H & C_6H_5\,C\text{—}C.H \\ \ddot{N}.OH\ \ddot{N}.OH\ (?) & HO.\ddot{N}\ \ \ddot{N}.OH\ (?) \end{array}$$

Phenylamphiglyoxim, F. 168° Phenylantiglyoxim, F. 180°.

Das Phenylamphiglyoxim entsteht aus ω-Dibromacetophenon und aus Isonitrosoacetophenon mit Hydroxylamin, mit HCl-Gas in absolutem Aether behandelt geht es in die Antimodification über, die sich beim Umkrystallisiren aus indifferenten Lösungsmitteln in die Amphimodification zurückverwandelt (B. 24, 3497).

**α-Phenylglyoxalphenylhydrazon** $C_6H_5C(NNHC_6H_5)CHO(?)$, F. 1[illegible]°, aus Phenylglyoxal mit Phenylhydrazin, das *β*-Hydrazon $C_6H_5COCH:NNHC_6H_5$, zwei leicht in einander überführbare Modificationen; F. 138° und 11[illegible] aus Benzoylessigsäure (S. 333) mit Diazobenzol (B. 22, 2557; 24, 2001).

**Phenylglyoxalphenylosazon** $C_6H_5.C:(N.NHC_6H_5).CH:(N.NHC_6H_5)$ F. 152°, entsteht auch aus Benzoylcarbinol (B. 22, 2558). **Phenylglyoxalmethylphenylosazon**, F. 152° (B. 21, 2597).

**p-Toluylformaldehyd** $CH_3C_6H_4CO.CH(OH)_2$, F. 101° (B. 22, 25[illegible]).

**Anthroxanaldehyd** $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C\text{—}CHO \\ [2]N{>}O\end{array}\right.$, F. 72°, entsteht aus o-Nitrophenylglycidsäure (S. 328) (B. 16, 2222) (vgl. Anthranil S. 263).

*β*-Ketonaldehyde. Als *β*-Ketonaldehyd fasste man früher die als *Formylacetophenon* oder *Benzoylacetaldehyd* bezeichnete Verbindung auf, in der jedoch ebenso wie im Formylaceton ein ungesättigtes Ketol, Oxymethylenacetophenon (s. d.) vorliegt, das später bei den Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette abgehandelt wird. Das Oxymethylenacetophenonnatrium gibt mit Hydroxylaminchlorhydrat das **Benzoylacetaldoxim** $C_6H_5.CO.CH_2.CH:NOH$ F. 86°, das mit Essigsäureanhydrid: Cyanacetophenon (S. 334), mit Acetylchlorid das isomere Phenylisoxazol (s. d.) liefert.

*γ*-Ketonaldehyde: **Benzoylpropionaldehyd** $C_6H_5CO.CH_2CH_2CHO$, Kp. 245°.

## 5. Phenylparaffindiketone.

*α*-Diketone oder *Orthodiketone* entstehen aus ihren Monoximen, den Phenylisonitrosoketonen (vgl. Phenylglyoxal) durch Destillation mit verdünnten Säuren oder durch Erwärmen mit Amylnitrit (B. 21, 2177).

**Acetylbenzoyl** $C_6H_5.CO.CO\ CH_3$, Kp. 214⁰, gelbes, stechend riechendes Oel (B. **21**, 2119, 2176). **Acetylbenzoylacethydrazon** $CH_3CO.C(NNHCOCH)C_6H_5$, F. 154⁰, löst sich in Natronlauge zu dem Na-Salz einer Pseudoform (B. **36**, 3187). **α-Oximidopropiophenon** $C_6H_5\ CO.C:(NOH).CH_3$, F. 113⁰, aus Methylbenzoylessigester mit salpetriger Säure. **β-Oximidopropiophenon**, *Isonitrosophenylaceton* $C_6H_5C:(NOH)COCH_3$, entsteht aus Phenylaceton (S. 234) mit Amylnitrit und Natriumalkoholat. **Phenylmethylglyoxim** $C_6H_5C:(NOH)C:(NOH)CH_3$. F. 118⁰ (A. **291**, 280). **p-Methoxyphenylmethylglyoxim** $CH_3O[4]C_6H_4C(NOH).C(NOH)CH_3$, F. 206⁰ u. Z., entsteht neben dem entsprechenden **Hyperoxyd**, F. 97⁰, aus Anethol (S. 348) mit salpetriger Säure (B. **36**, 3021).

β-Diketone oder *Metadiketone* entstehen neben Acetophenon **1.** durch **Spaltung** der **Benzoylacetessigester** (B. **16**, 2239), **2.** durch **Condensation** von **Säureestern** und **Ketonen** mittelst Natriumaethylat (Claisen, B. **20**, 2178). Die **Phenyl-β-diketone** verhalten sich wie die aliphatischen β-Diketone. Sie lösen sich in Aetzalkalien, wodurch sie leicht von anderen Diketonen unterschieden werden können, werden durch Eisenchlorid roth gefärbt und condensiren sich mit Hydroxylamin zu *Isoxazolen*, mit Phenylhydrazin zu *Pyrazolen* (s. d.).

**Benzoylaceton**, *Acetylacetophenon* $C_6H_5CO.CH_2COCH_3$, F. 60⁰, Kp. 261⁰, ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Es entsteht aus Benzoylacetessigester, aus Aethylbenzoat und Aceton oder Aethylacetat und Acetophenon mit alkoholfreiem Natriumaethylat. Ueber die Addition von CNH an Benzoylaceton z. B. **27**, 1571; über die Einwirkung von Harnstoff und Guanidin s. J. pr. Ch. [2] **48**, 489. Die Cu-Verbindung des Benzoylacetons gibt mit $SCl_2$: Thiobenzoylaceton $S[CH(COCH_3)COC_6H_5]_2$. F. 95⁰, mit $S_2Cl_2$: Dithiobenzoylaceton $S_2[CH(COCH_3)COC_6H_5]_2$, F. 118⁰ (C. 1903 II, 243). **o-Nitrobenzoylaceton**, F. 55⁰ (A. **221**. 332). **Benzoylnitroaceton**, in Form seines Oxims $C_6H_5C(NOH).CH(NO_2)COCH_3$, entsteht aus Benzylidenaceton mit $N_2O_3$ (B. **36**, 3021).

**Propionyl-, Butyryl-, Isobutyryl-, Valerylacetophenon**, $Kp._{30}$ 172⁰, $Kp._{24}$ 174⁰, $Kp._{26}$ 170⁰, $Kp._{30}$ 183⁰ (B. **20**, 2181).

**Phenylacetylaceton** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$, Kp. 266⁰, entsteht durch Spaltung von Phenacetyl-acetessigester (B. **18**, 2137).

γ-Diketone. **Acetophenonaceton**, *Phenacylaceton* $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, gelbes, nicht unzersetzt kochendes Oel, entsteht durch Spaltung von Acetophenonacetessigester (S. 336) (B. **17**, 2756). Als γ-Diketon (s. Bd. I) geht es leicht in Phenylmethyl-furfuran, -thiophen und -pyrrol über.

Triketone: **Phenylmethyltriketon**, *Phenyltriketobutan*, $Kp._{24}$ 138⁰, ist ein rothgelbes Oel, verbindet sich sehr leicht mit Wasser zu einem farblosen Hydrat, F. 54—58⁰, auch mit Acetylacetan u. ä. K. bildet es Additionsproducte; es reducirt Kupfersalze. Das Phenyltriketobutan wurde gewonnen durch Spaltung seines Dimethylamidoanils $C_6H_5COC[NC_6H_4N(CH_3)_2]COCH_3$, F. 99⁰, das aus Benzoylaceton mit Nitrosodimethylanilin entsteht Mit Diazobenzol bildet Benzoylaceton Phenylazobenzoylaceton $C_6H_5COC(HN_2C_6H_5)COCH_3$, F. 99⁰, mit salpetriger Säure:

Isonitrosobenzoylaceton $C_6H_5COC(NOH)COCH_3$, F. 125⁰. Durch Reduction mit Zink und Schwefelsäure erhält man aus letzterem Benzoylamidoaceton und hieraus mit salpetriger Säure Benzoylacetondiazoanhydrid,

$N\!\!<\!\!\begin{array}{l}O_CCH_3\\N_\ddot{C}COC_6H_5\end{array}$, F. 66⁰. Dieses Diazoanhydrid wird durch Ammoniak in Essigsäure und Diazoacetophenon (S. 317). durch Kochen mit Wasser unter Umlagerung in Stickstoff, $CO_2$ und Benzylmethylketon $C_6H_5CH_2COCH_3$ ge-

spalten; weitere Umsetzungen s. heterocyclische Verbindungen: *Furoabkömm*-
(A. **325**, 136).

**Phenacyldiacetylmethan** $C_6H_5COCH_2CH(COCH_3)_2$, F. 58°, aus Phenacyl-
bromid und Acetylacetonnatrium, ist zugleich 1,3- und 1,4-Diketon, gibt daher
sowohl *Isoxazole* und *Pyrazole*, als *Furfurane* und *Pyrrole* (C. 1902 I, 116).

Ein T e t r a k e t o n ist das **Benzalbisacetylaceton** $C_6H_5CH[CH(COCH_3)_2]_2$,
welches durch Condensation von Benzaldehyd mit Acetylaceton bei Gegenwart
von Piperidin entsteht und in den 6 möglichen allotropen Modificationen der
*Keto*- und *Enol*formen mit den dazu gehörigen *Cis*- und *Trans*formen erhalten
wurde (C. 1900 I, 1099).

## 6. Phenylparaffinalkoholsäuren.

A. **Monoxyalkoholsäuren.** Aehnlich wie die aliphatischen Alkoholsäuren entstehen auch Phenylalkoholcarbonsäuren 1. durch Reduction entsprechender Ketonsäuren, 2. aus Aldehyden und Ketonen (B. **12**, 815) durch Anlagerung von Blausäure und Verseifung der α-Oxysäurenitrile, 3. aus den entsprechenden mono-halogensubstituirten Säuren, 4. aus ungesättigten Monocarbonsäuren u. s. w.

* α- und β-**Oxysäuren. Mandelsäure, Phenylglycolsäure** $C_6H_5$·$CHOH.CO_2H$ ist isomer mit den Kresotinsäuren (S. 286) und den Oxymethylbenzoësäuren (S. 297) oder Carbinolbenzoësäuren. Sie enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und tritt daher wie die Gährungsmilchsäure in einer inactiven spaltbaren und zwei optisch activen Modificationen auf.

**Paramandelsäure**, *inactive Mandelsäure*, F. 118°, entsteht 1. aus Benzaldehyd, Blausäure und Salzsäure (B. **14**, 239, 1965), 2. aus Benzoylameisensäure (S. 329) durch Reduction mit Natriumamalgam, 3. aus Phenylchloressigsäure beim Kochen mit Alkalien (B. **14**, 239), 4. aus ω-Dibromacetophenon oder Phenylglyoxal (S. 318) durch Einwirkung von Alkalien: $C_6H_5CO.CHO \rightarrow C_6H_5CHOH$·$CO_2H$.

Die Bildung von Alkohol und Carbonsäure, die sich bei der Einwirkung von Alkalilauge auf Benzaldehyd extramolecular vollzieht (S. 222), geht bei dem Uebergang des Phenylglyoxals in Mandelsäure intramolecular vor sich. Ueber die Bildung der Paramandelsäure aus Links- und Rechtsmandelsäure siehe weiter unten.

100 Th. Wasser lösen 15,9 Th. Paramandelsäure bei 20°. Durch verdünnte Salpetersäure wird sie zunächst zu Benzoylameisensäure, dann zu Benzoësäure oxydirt. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht sie in Phenylessigsäure (S. 242), mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure in Phenylchlor- oder Phenylbromessigsäure über. Ueber Zersetzung der Mandelsäure durch Schwefelsäure s. C. 1903 II, 284.

**Links- und Rechtsmandelsäure** schmelzen bei 133°. Sie besitzen gleich grosses, aber entgegengesetztes moleculares Drehungsvermögen. Gegen Reagentien

verhalten sie sich wie Paramandelsäure. Die Linksmandelsäure, *natürliche Mandelsäure*, entsteht aus Amygdalin (s. d.) beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure (1848 Wöhler, A. **66**, 240). Durch Gährung von paramandelsaurem Ammonium mit *Penicillium glaucum* wird die Linksmandelsäure aufgezehrt und es hinterbleibt die Rechtsmandelsäure. Durch einen *Schizomyceten* wird dagegen aus Paramandelsäure die Rechtsmandelsäure erst zerstört und Linksmandelsäure bleibt übrig (Lewkowitsch, B. **17**, 2723). Eine directe Spaltung von Paramandelsäure in Rechts- und Linksmandelsäure kann durch Krystallisation des Cinchoninsalzes bewirkt werden (vgl. auch B. **34**, 469). Mengt man Rechts- und Linksmandelsäure in aequimolecularen Mengen, so entsteht inactive Paramandelsäure. Erhitzt man Rechts- oder Linksmandelsäure im Rohr auf 160⁰, so werden sie in inactive Mandelsäure umgewandelt.

Abkömmlinge der Paramandelsäure: Methyl- und Aethylester, F. 52⁰ und 34⁰ (B. **28**, 259). Amid, F. 131⁰ (B. **25**, 2212). Hydrazid, F. 132⁰, liefert mit salpetriger Säure das sehr zersetzliche Azid, welches mit Alkohol im Gegensatz zu anderen Carbonsäureaziden in Benzaldehyd, $N_2$ und Allophansäureester zerfällt (B. **34**, 2794). Methylaethersäure, F. 71⁰. Dimethylaetherester, Kp. 246⁰ (A. **220**, 40), Diaethylaetherester s. C. 1899 II, 622. Acetylaethylester, F. 74⁰. **Mandelsäurechloralid**, F. 82⁰ (A. **193**, 40). **Diphenylglycolid** $C_6H_5CH<\substack{O.CO \\ CO.O}>CHC_6H_5$, F. 240⁰, entsteht aus Mandelsäure in Pyridin mit Phosgen (B. **35**, 3642).

**Mandelsäurenitril** $C_6H_5.CH(OH).CN$, Oel, F. —10⁰, zerfällt bei 170⁰ in Blausäure und Benzaldehyd. Mit rauchender Salzsäure geht es beim Stehen in das Amid, beim Erhitzen in Phenylchloressigsäure über (B. **14**, 1967). Mit Benzaldehyd condensirt es sich in verschiedener Weise: durch Einwirkung von alkoholischer verd. Salzsäure zu $C_6H_5CH[OCH(CN)C_6H_5]_2$, mittelst aetherischem HCl zu Diphenyloxazol (s. d.) und Benzylidenmandelsäureamid $C_6H_5CH:NCOCH(OH)C_6H_5$ (B. **29**, 207; R. 791; **35**, 1590).

Abkömmlinge der Mandelsäure sind das **Trichlormethyl- und Tribrommethylphenylcarbinol** $CCl_3CH(OH)C_6H_5$, $Kp._{25}$ 155⁰ und $CBr_3CH(OH)C_6H_5$, F. 78⁰; diese Verbindungen wurden analog dem Acetonchloroform (s. Bd. I) durch Vereinigung von Benzaldehyd mit $CCl_3H$ und $CBr_3H$ mittelst Aetzkali hergestellt; sie können in Mandelsäure und andrerseits durch Reduction mit Zinkstaub auch in Styrol und Halogenstyrole (S. 344) übergeführt werden (C. 1900 II, 326).

**p-Dimethylamidophenyl-trichloraethylalkohol** $(CH_3)_2NC_6H_4CH(OH)CCl_3$ entsteht aus Dimethylanilin und Chloral (B. **19**, 365); p-**Dimethylamidomandelsäurenitril** $(CH_3)_2N[4]C_6H_4CH(OH)CN$, F. 114⁰, aus p-Dimethylamidobenzaldehyd mit absol. Blausäure bei 35—40⁰ (B. **35**, 3571).

p-**Brom-** und p-**Jodmandelsäure** F. 117⁰ und 133⁰ (B. **24**, 997; **28**, 3467). o-, m-, p-**Nitromandelsäure** F. 140⁰, 119⁰ und 126⁰ (B. **20**, 2203; **22**, 208).

o-**Amidomandelsäure**, *Hydrindinsäure* $NH_2[2]C_6H_4CH(OH)CO_2H$ ist in freiem Zustand nicht beständig. Ihr Natriumsalz $C_8H_8NO_3Na+H_2O$ entsteht durch Reduction von Isatin mit Natriumamalgam, aus seiner concentrirten Lösung scheiden Säuren das

**Dioxindol**, o-*Amidomandelsäurelactam* $C_6H_4\begin{cases}[1]CH(OH)CO \\ [2]NH\text{———}\end{cases}$ ab, das sich auch durch Kochen von Isatin und Zinkstaub, Wasser und etwas Salzsäure bildet. **Acetyldioxindol**, F. 127⁰, gibt mit Barytwasser o-**Acetamidomandel-**

**säure** $CH_3CONH[2]C_6H_4CH(OH)CO_2H$, F. 142°, die auch durch Reduction von Acetylisatinsäure entsteht. Durch Jodwasserstoffsäure oder Natriumamalgam wird sie in Oxindol (S. 267) umgewandelt.

**o-Oxymandelsäure**, syrupöse Masse, aus Salicylaldehyd, Blausäure und aus o-Oxyphenylglyoxylsäure; aus Helicintetraacetat mit HCN und darauffolgender Verseifung entsteht eine optische aktive Oxymandelsäure (C. 1902 II, 214); o-Oxymandelsäurelacton, F. 49°, Kp. 237° (B. 14, 1317; 15, 974). **p-Methoxymandelsäure**, F. 93°, aus Anisaldehyd (B. 14, 1976).

**Phenylchloressigsäure** $C_6H_5.CHCl.CO_2H$, F. 78°, aus Mandelsäure beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140°, aus Trichlormethylphenylcarbinol (s. o.) mit Kalilauge (C. 1897 I, 1014) und aus ihrem Chlorid mit Wasser. Chlorid $C_6H_5CHCl.COCl$, $Kp._{45}$ 125°, aus Mandelsäure mit $PCl_5$ (A. 279, 122).

**Phenylbromessigsäure** $C_6H_5.CHBr.CO_2H$, F. 83°. Aethylester, $Kp._{10}$ 145° (B. 24, 1877), geht mit Cyankalium erhitzt in Diphenylbernsteinsäureester über. Nitril, aus Benzylcyanid und Brom, geht beim Erhitzen für sich in Stilben, mit Cyankalium in Stilben oder in Dicyandibenzyl, mit alkoholischem Kali in Stilbendicarbonsäure oder Diphenylmaleïnsäure über.

**Phenylnitroessigester** und **Phenylnitroacetonitril** entstehen in Form ihrer Natriumsalze $C_6H_5C(NOONa)CO_2C_2H_5$ und $C_6H_5C(NOONa)CN$ aus Phenylessigester und Benzylcyanid mit Aethylnitrat und Natriumalkoholat; die freien Säuren sind sehr zersetzlich, beim Verseifen mit Natronlauge wird Phenylnitromethannatrium (S. 215) erhalten; durch Reduction von Phenylnitroacetonitrilnatrium mit Zinkstaub entsteht Isonitrosobenzylcyanid $C_6H_5C(NOH)CN$ (B. 35, 1755).

**Phenylamidoessigsäure** $C_6H_5CH(NH_2).CO_2H$, F. 256°, zerfällt beim Destilliren in $CO_2$ und Benzylamin. Sie entsteht 1. aus Phenylbromessigsäure mit wässerigem Ammoniak (B. 11, 2002), 2. aus ihrem Nitril beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (B. 18, 383), 3. durch Reduction des Oxims oder des Phenylhydrazons der Benzoylameisensäure (A. 227, 341). Methylester, F. 32°. Cyclisches Doppelsäureamid (s. Bd. I) $C_6H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-NH}{NH-CO}>CH.C_6H_5$, F. 274° u. Z. (B. 24, 4149). Nitril, geht allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. Sehr zersetzlich. Es entsteht aus Mandelsäurenitril und Ammoniak.

Durch Einwirkung von Methylamin, Anilin und ähnlichen Basen auf Phenylbromessigsäure wurden alkylirte und phenylirte Phenylamidoessigsäuren erhalten (B. 15, 2031).

**α-Anilidophenylessigsäurenitril** $C_6H_5CH(NHC_6H_5)CN$, F. 85°, wird leicht aus Benzylidenanilin (S. 225) und Blausäure, sowie aus Mandelsäurenitril mit Anilin erhalten; es vereinigt sich mit Benzaldehyd beim Kochen mit alkoholischem Kali zur *Benzyliden*verbindung des entsprechenden Säureamids:

$$C_6H_5CH(NHC_6H_5)CN + C_6H_5CHO = C_6H_5CH(NHC_6H_5)CON:CHC_6H_5$$

letztere sehr beständige Substanz entsteht daher auch bei der Einwirkung von Cyankali auf ein Gemisch von Benzylidenanilin und Benzaldehyd (B. 31, 2...). **p-Dimethylamidophenylanilidoacetonitril** $(CH_3)_2NC_6H_4CH(NHC_6H_5)CN$, F. 114° (B. 35, 3572).

**Urethanophenylacetonitril** $C_6H_5CH(NHCO_2C_2H_5)CN$, F. 83°, aus Mandelsäurenitril mit Urethan und Chlorzink (B. 34, 370).

Von den Alphylglycolsäuren möge noch die **p-Isopropylmandelsäure** aus Cuminaldehyd, Blausäure und Salzsäure dargestellt, angeführt werden, die mittelst Chinin ebenfalls in ihre activen Isomeren zerlegt wurde (B. 26, R. ...).

**Phenyloxypropionsäuren, Phenylmilchsäuren** sind vier Structurisomere denkbar und bekannt, die sämmtlich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten:

$$\begin{array}{cccc} CO_2H & CO_2H & CO_2H & CO_2H \\ C_6H_5.\dot{C}OH & \dot{C}HOH & C_6H_5.\dot{C}H & \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_3 & C_6H_5.CH_2 & \dot{C}H_2OH & C_6H_5.\dot{C}HOH \end{array}$$

α-Phenylmilchsre, Atrolactinsäure — β Phenylmilchsäure — α-Phenylhydracrylsäure, Tropasäure — β-Phenylhydracrylsäure.

1. **Atrolactinsäure**, *α-Phenylmilchsäure* $C_9H_{10}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ schmilzt wasserhaltig bei 68°, wasserfrei bei 94°. Sie entsteht beim Kochen von α-Bromhydratropasäure mit Sodalösung, aus Hydratropasäure (S. 243) mit $MnO_4K$, aus ihrem Nitril, dem Additionsproduct von Blausäure an Acetophenon durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (B. **14**, 1980); ihr Aethylester, Kp. 259°, entsteht auch aus Phenylglyoxylsäureester (S. 330) mit Methylmagnesiumjodid (C. 1902 II, 1359). Die Säure zerfällt mit conc. Salzsäure gekocht in Wasser und Atropasäure. Beim Stehen mit conc. Salz- oder Bromwasserstoffsäure entstehen **α-Chlor- und α-Bromhydratropasäure**, F. 73° und 93° (A. **209**, 3). **α-Amidohydratropasäure** sublimirt bei 260° ohne zu schmelzen (B. **14**, 1981).

2. **Tropasäure**, *α-Phenylhydracrylsäure* ist in einer inactiven, spaltbaren und zwei optisch activen Modificationen bekannt.

Die **inactive Tropasäure**, F. 117°, entsteht aus den Alkaloïden Atropin und Hyoscyamin beim Erwärmen (60°) mit Barytwasser, neben Tropin (s. d.) (A. **138**, 233; B. **13**, 254). Synthetisch wurde sie aus Atropasäure, dem Spaltungsproduct der Atrolactinsäure, bereitet, indem man dieselbe mit conc. Salzsäure in β-Chlorhydratropasäure umwandelte, die mit Kaliumcarbonatlösung gekocht in inactive Tropasäure übergeht.

$$\begin{array}{ccccccc} CO_2H & & CO_2H & & CO_2H & & CO_2H \\ C_6H_5.\dot{C}OH & \longrightarrow & C_6H_5.\dot{C} & \xrightarrow{HCl} & C_6H_5.\dot{C}H & \xrightarrow[CO_3K_2]{H_2O} & C_6H_5.\dot{C}H \\ \dot{C}H_3 & & \ddot{C}H_2 & & \dot{C}H_2Cl & & \dot{C}H_2OH \\ \text{Atrolactinsäure} & & \text{Atropasäure} & & \beta\text{-Chlorhydratropasäure} & & \text{Tropasäure.} \end{array}$$

**Rechts- und Linkstropasäure**, F. 128° und 123°, lassen sich durch fractionirte Krystallisation ihrer Chininsalze trennen, und werden so aus r-Tropasäure dargestellt. Das schwerer in verdünntem Alkohol lösliche rechtstropasaure Chinin schmilzt bei 186°, das linkstropasaure Chinin bei 178° (B. **22**, 2591).

**β-Chlor- und β-Bromhydratropasäure**, F. 87° und 93°. **β-Amidohydratropasäure**, F. 119° (A. **209**, 3).

3. **β-Phenylmilchsäure**, *Benzylglycolsäure* $C_6H_5CH_2.CH(OH)CO_2H$, F. 97°, entsteht aus Phenylacetaldehyd mit Blausäure und Salzsäure und beim Erhitzen von Benzyltartronsäure (S. 337). Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt zerfällt sie in Phenylacetaldehyd (S. 224) und Ameisensäure.

**Phenylalanin**, *β-Phenyl-α-amidopropionsäure* $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ sublimirt bei langsamen Erhitzen unzersetzt, bei raschem Erhitzen entsteht Phenylaethylamin und ein cyclisches Doppelsäureamid $C_6H_5CH_2.CH{<}^{CO-NH}_{NH-CO}{>}CH.CH_2C_6H_5$, F. 290 (A. **219**, 188; **271**, 169). Es findet sich neben Asparagin (s. Bd. I) in Keimlingen von *Lupinus luteus*, entsteht

auch durch Fäulniss oder durch chemische Spaltung von Eiereiweiss. Cas[...] Leim, und kann aus Gemengen mittelst seiner schwerlöslichen Phosphorwolfram-säureverbindung abgeschieden werden (C. 1902 II, 272). Synthetisch bild[...] es sich in optisch inaktiver Form aus seinem Nitril, dem Product der Einwirkung von Ammoniak auf das Nitril der $\beta$-Phenylmilchsäure, mit Salzsäure ferner durch Reduction von $\alpha$-Amidozimmtsäure (B. **17**, 1623) und von $\alpha$-Isonitroso-$\beta$-phenylpropionsäure (A. **271**, 169), aus Phtalimidobenzylmalonsäure $C_6H_4(CO)_2NC(CH_2C_6H_5)(CO_2R)_2$ durch Spaltung (C. **1903** II, 33). **Benzoylphenylalanin**, F. 182°, aus Benzoylamidozimmtsäure durch Reduction (A. [...] 15); ebenso wird **Phenacetylphenylalanin** $C_6H_5CH_2CH(NHCOCH_2C_6H_5)CO$-OH, F. 126°, gewonnen, welches ausserdem in eigentümlicher Reaction bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylbrenztraubensäure (S. 332) entsteht (A. **307**, 146). Phenylalaninaethylester, $Kp._{10}$ 143° (C. 1901 I, [...]).

o- und p-**Nitrophenylmilchsäure** entstehen beim Nitriren von Phenylmilchsäure. Die o-Säure giebt bei der Reduction **Oxyhydrocarbostyril** (S. [...] 326) $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2-CH.OH\\ [2]NH-\dot{C}O\end{matrix}\right.$, F. 197°, die p-Säure: p-**Amidophenylmilchsäure** $NH_2[4]C_6H_4CH_2.CH(OH)CO_2H$, F. 188° u. Z.

**o-Oxyphenylmilchsäure**, *Salicylmilchsre* $HO[2]C_6H_4CH_2CH(OH)CO_2H$, syrupöse Masse. Sie entsteht aus o-Oxyphenylbrenztraubensäure (S. 332) mit Natriumamalgam (B. **18**, 1188). Ihr inneres Phenolalkoholanhydrid ist die **Hydrocumarilsäure** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CH.CO_2H\\ [2]O-\!\!-\end{matrix}\right.$, F. 118°, das Reductionsproduct der Cumarilsäure (A. **216**, 166). p-**Oxyphenylmilchsäure** F. 144°, entsteht aus p-Amidophenylalanin mit überschüssiger salpetriger Säure (A. **219**, [...]).

p-**Nitrophenylalanin** $NO_2[4]C_6H_4CH_2.CH(NH_2)CO_2H$ zersetzt sich bei 240°. Es wird durch Nitriren von Phenylalanin erhalten.

p-**Amidophenylalanin** $NH_2[4]C_6H_4CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ entsteht aus p-Nitrophenylalanin und p-Nitrophenyl-$\alpha$-nitroacrylsäure durch Reduction.

**Tyrosin**, p-*Oxyphenylalanin* $HO[4]C_6H_4CH_2\overset{*}{C}H(NH_2)CO_2H$, F. 235°, $[\alpha]_D = -8{,}64°$. Es findet sich in der Leber bei gestörter Function, in der Milz, Pankreasdrüse und in altem Käse (τυρός). Es entsteht aus vielen thierischen Substanzen, wie Harn, Haaren, Eiweiss beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, beim Schmelzen mit Kali oder durch Fäulniss neben Leucin, Asparaginsäure u. a. m. Künstlich wurde es aus p-Amidophenylalanin mit der aequimolecularen Menge salpetriger Säure, sowie durch Spaltung des synthetisch gewonnenen Benzoyltyrosins (s. [...]) erhalten.

Geschichte. Entdeckt wurde das Tyrosin von Liebig, der es 1846 durch Schmelzen von frisch bereitetem Käse mit Kali erhielt (A. **57**, 127; **62**, 269). Der Aufbau des Tyrosins, vom Phenylacetaldehyd ausgehend, gelang 1883 E. Erlenmeyer sen. und Lipp (A. **219**, 161).

Aufbau des Tyrosins: 1. *Phenylacetaldehyd* (S. 224) giebt mit Blausäure *Phenylmilchsäurenitril*, das sich mit Ammoniak zu dem *Nitril* des *Phenylalanins* umsetzt. Letzteres geht mit Salzsäure in *Phenylalanin* über, aus dem durch Nitriren p-Nitrophenylalanin entsteht Behandelt man das Reductions-

product des p-Nitrophenylalanins, das p-*Amidophenylalaninchlorhydrat*, mit der aequimolecularen Menge salpetriger Säure, so liefert es *Tyrosin:*

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | CN | CN | $CO_2H$ | $CO_2H$ | $CO_2H$ | $CO_2H$ |
| CHO → | CH.OH → | $CH.NH_2$ – | $CHNH_2$ → | $CHNH_2$ → | $CHNH_2$ → | $CHNH_2$ |
| $CH_2$ | CH2 | $CH_2$ | $CH_2$ | $CH_2$ | $CH_2$ | $CH_2$ |
| $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | $C_6H_4[4]NO_2$ | $C_6H_4[4]NH_2$ | $C_6H_4[4]OH$ |
| Phenyl-aethyl-aldehyd | Phenyl-milchsäure-nitril | Phenyl-amido-propionnitril | Phenyl-alanin | p-Nitro-phenyl-alanin | p-Amido-phenyl-alanin | Tyrosin. |

2. Ein bequemerer Weg zur Synthese des Tyrosins wurde neuerdings von E. Erlenmeyer jun. gefunden: p-*Oxybenzaldehyd* condensirt sich mit *Hippursäure* (S. 247) durch Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid zu einem inneren Anhydrid der p-*Oxy-α-benzoylamidozimmtsäure* HO $C_6H_4CH{:}C(NHCOC_6H_5)COOH$, welche bei der Reduction mit Na-amalgam Benzoyltyrosin $HOC_6H_4CH_2CH(NHCOC_6H_5)COOH$, F. 192°, liefert. Letzteres ist racemisch und lässt sich mittelst der Brucin- bezw. Cinchoninsalze in l- und d-Benzoyltyrosin, F. 162°, zerlegen. Das l-Benzoyltyrosin gibt durch Zerlegung mit 10 pct. Salzsäure ein mit dem natürlichen identisches l-*Tyrosin,* das d-Benzoyltyrosin liefert d-*Tyrosin* $[\alpha]_D = +8{,}64°$; aus dem rac. Benzoyltyrosin entsteht rac.-*Tyrosin,* identisch mit dem bei der obigen Synthese aus p-Amidophenylalanin erhaltenen Product (A. **307**, 138; B. **32**, 3638).

Eigenschaften und Verhalten. Das Tyrosin löst sich in 150 Theilen kochenden Wassers und krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln; in Alkohol ist es sehr schwer löslich, in Aether unlöslich. Beim Kochen der wässerigen Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht ein gelber Niederschlag, der nach Zugabe von mit viel Wasser versetzter rauchender Salpetersäure beim Aufkochen dunkelroth gefärbt wird (empfindliche Reaction). Als Amidosäure verbindet sich Tyrosin mit Säuren und Basen zu Salzen. Auf 270° erhitzt zerfällt es in $CO_2$ und Oxyphenylaethylamin $C_6H_4(OH)CH_2.CH_2.NH_2$. Mit KOH geschmolzen zerfällt es in Paraoxybenzoësäure, $NH_3$ und Essigsäure; durch Fäulniss entsteht Hydroparacumarsäure (S. 288), durch salpetrige Säure p-Oxyphenylmilchsäure (A. **219**, 226).

4. **β-Phenylhydracrylsäure**, *gew. Phenylmilchsäure* $C_6H_5CH(OH)CH_2CO_2H$, F. 93°, entsteht aus β-Bromhydrozimmtsäure beim Kochen mit Wasser (A. **195**, 138) und durch Reduction von Benzoylessigester, sowie von α-Chlor-β-phenylhydracrylsäure, dem Additionsproduct von ClOH an Zimmtsäure, mit Natriumamalgam. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie, ähnlich den aliphatischen β-Oxysäuren, schon bei 190° in Wasser und Zimmtsäure neben wenig Styrol. Beim Zusammenbringen mit conc. Halogenwasserstoffsäuren geht sie in β-Halogenhydrozimmtsäuren (s. u.) über.

α-Alkylirte β-Phenylhydracrylsäuren sind durch Einwirkung von Zink auf Gemische von Benzaldehyd und α-Bromfettsäureestern erhalten worden:

**α-Methyl-β-phenylaethylenmilchsäure** $C_6H_5CH(OH)CH(CH_3)COOH$, F. 95°. **α-Dimethyl-β,p-tolylaethylenmilchsäure**, F. 112°. **α-Isopropylphenylaethylenmilchsäure**, F. 107° (C. 1898 I, 668, 884; 1900 II, 533; 1902 I, 1293; 1903 II, 566).

o-, m-, p-**Nitrophenyl-milchsäure** oder *-hydracrylsäure* $NO_2C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO_2H$, F. 126°, 105°, 132°, entstehen aus den drei Nitro-β-bromhydrozimmtsäuren (s. u.) durch Behandlung mit Natriumcarbonat, wobei in der Kälte zugleich o-, m-, p-**Nitrophenyl-milchsäurelacton**, *-hydracrylsäurelacton*

$\overset{O—CO}{NO_2C_6H_4\dot{C}H.\dot{C}H_2}$, F. 124⁰, 98⁰, 92⁰, gebildet werden, welche zu der a… wenigen Vertretern bekannten Gruppe der β-Lactone (vgl. S. 327) geh… (B. **17**, 595, 1659).

Die o-Nitrophenylmilchsäure bildet sich auch aus dem o-Nitrophenyl-milchsäurealdehyd (S. 316) durch Oxydation mit Silberoxyd (B. **16**, 2… Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 190⁰ geht sie in o-Nitro-zimmtsäure über. Ihr Lacton zerfällt beim Kochen mit Wasser in $CO_2$ und o-Nitrostyrol. Durch Reduction der o-Nitrophenylhydracrylsäure entsteht 3-Oxy-**hydrocarbostyril** (S. 268, 324).

β-**Chlor-, Brom-, Jodhydrozimmtsäure** $C_6H_5.CHX.CH_2CO_2H$. F. 1…, 137⁰ und 120⁰, entstehen aus Zimmtsäure oder β-Phenylacrylsäure durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren in Wasser oder Eisessig (B. **11**. 12… und aus β-Phenylhydracrylsäure (s. o.). Beim Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser zerfallen die freien Säuren, indem zunächst β-Oxysäuren entstehen (S. 325), in Halogenwasserstoff und Zimmtsäure; beim Neutralisiren mit kohlen-sauren Alkalien werden sie schon in der Kälte in Halogenwasserstoff, $CO_2$ und Styrol $C_6H_5.CH{:}CH_2$ gespalten.

o-, m-, p-**Nitro-β-bromhydrozimmtsäure** $NO_2C_6H_4CHBr.CH_2CO_2H$ entstehen durch Addition von Bromwasserstoff in Eisessig an die drei Nitro-zimmtsäuren (B. **17**, 596, 1494) (s. auch Nitrophenylmilchsäurelactone S. 3…

β-**Amidohydrozimmtsäure** $C_6H_5.CH(NH_2)CH_2CO_2H$, F. 120⁰ (B. 1… 1498; A. **200**, 97).

γ- und δ-Oxysäuren. Von den Phenyloxybuttersäuren an sind γ-Oxy-säuren bekannt, die leicht in Lactone übergehen.

γ-**Phenyl-γ-oxybuttersäure** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$, F. 75⁰, zer-fällt schon bei 65—70⁰ langsam in Wasser und ihr Lacton, F 37⁰, Kp. 30… Sie entsteht aus β-Benzoylpropionsäure (S. 334) (B. **15**, 889) und aus Phenyl-brombuttersäure. Ihr Lacton bildet sich beim Kochen von Phenylisocroton-säure und von Phenylparaconsäure mit verdünnter Schwefelsäure (A. 2… B. **29**, R. 14; **33**, 3519). Ueber die Beziehungen des m-**Tolylbutyrolactons** $CH_3C_6H_4\overset{|}{C}HCH_2CH_2CO\overset{|}{O}$ zum **Cannabinol**, dem giftigen Harz aus indischem Hanf, *Cannabis indica* s. C. 1899 I, 118.

α-**Phenyl-γ-oxyvaleriansäure**, nur als flüssiges Lacton beständig (B. 17, …

γ-**Phenyl-γ-valerolacton** Kp.$_{16}$ 169⁰, aus Laevulinsäureester und Phenyl-magnesiumbromid (C. 1902 II, 1359).

δ-**Phenyl-γ-oxyvaleriansäure**, F. 101⁰, Lacton, F. 33⁰ (A. 2… 5…

β-**Benzyl-γ-oxyvaleriansäure**, F. 75⁰, Lacton, F. 86⁰ (A. **2**… 21… aus Benzallaevulinsäure.

α-**Benzyl-δ-oxyvaleriansäure** (B. **24**, 2447).

B. **Dioxyalkoholsäuren** werden hauptsächlich durch Oxydation von Phenylolefincarbonsäuren mit Kaliumpermanganat erhalten (A. **268**, **44**: 2… 338). Die beiden denkbaren Phenylglycerinsäuren sind bekannt:

**Atroglycerinsäure**, *α-Phenylglycerinsäure* $CH_2OH.C(C_6H_5)(OH)CO_2H$, F. 146⁰, entsteht aus α,β-Dibromhydratropasäure beim Kochen mit überschüssigen Alkalien und aus Benzoylcarbinol (S. 316) mittelst Blausäure und Salzsäure (B. **16**, 1292). Sie zerfällt in der Hitze in $CO_2$ und Phenylacetaldehyd.

**Dibromhydratropasäure** $CH_2Br.C(C_6H_5)Br.CO_2H$, F. 115⁰, aus Atropa-säure mit Brom. Sie zerfällt beim Kochen mit Wasser in Acetophenon, $CO_2$ und HBr.

**Stycerinsäure**, *β-Phenylglycerinsäure*, $C_6H_5.\overset{*}{C}HOH.\overset{*}{C}HOH.CO_2H$, enthält zwei asymmetrische C-Atome und tritt daher in verschiedenen Modifikationen auf. Eine Säure, F. 121⁰, erhält man durch Verseifung mit alkoholischem Kali aus ihrem Dibenzoylaethylester $C_6H_5CH(OCOC_6H_5)CH(OCOC_6H_5)COOC_2H_5$, F. 109⁰, dem Einwirkungsproduct von Silberbenzoat auf Zimmtesterdibromid; verseift man den Dibenzoylester mit wässriger Lauge, so entsteht eine Säure, F. 141⁰ u Z., welche auch durch Oxydation der Zimmtsäure mit $MnO_4K$ erhalten wird, in Aether schwerer löslich ist und bei vorsichtiger Benzoylirung ihres Aethylesters einen Dibenzoylester vom F. 85⁰ liefert, während Benzoylirung bei höherer Temperatur Umlagerung in den Ester vom F. 109⁰ bewirkt. Beide Säuren neben einander erhält man bei der Einwirkung von Alkalien auf Phenyl-α-chlormilchsäure aus der dabei als Zwischenproduct auftretenden Phenylglycidsäure (S. 328). Die Säure F. 121⁰ ist racemisch und lässt sich mittelst des Strychninsalzes in zwei optische Antipoden: d- und l-Stycerinsäure, F. 167⁰, $[\alpha]_D = +31{,}08^0$ und $-30{,}23^0$ zerlegen während die Säure F. 141⁰ nicht zerlegt werden konnte, daher in ihrer Configuration wahrscheinlich der Mesoweinsäure (s. Bd. I) entspricht (B **30**, 1600). Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfallen die Säuren in $CO_2$ und Phenylacetaldehyd. Mit Bromwasserstoffsäure gibt die Säure F. 121⁰ eine Phenyl-β-brom-α-oxypropionsäure vom F. 157⁰, während die Säure F. 141⁰ eine Bromoxysäure vom F. 165⁰ liefert.

Behandelt man Zimmtsäure mit BrOH und Alkali, so erhält man **Phenylglycerinsäure-β-lacton** $C_6H_5CH.CH(OH)COO$, F. 84⁰, das saure Eigenschaften hat und beim Erhitzen für sich oder mit Wasser glatt in $CO_2$ und Phenylacetaldehyd zerfällt (C. 1900 I, 887).

p-**Nitrophenylglycerinsäure**, F. 167⁰, entsteht aus p-Nitrophenylglycidsäure. o-**Amidophenylglycerinsäure**, F. 218⁰.

**Phenyl-α-chlor-β-milchsäure** $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H + H_2O$, F. 56⁰, wasserfrei F. 86⁰, entsteht aus Zimmtsäure und unterchloriger Säure. Mit Natriumamalgam behandelt, geht sie in Phenylmilchsäure, mit Alkalien in Phenylglycidsäure und in Phenylglycerinsäure, mit rauchender Salzsäure in Phenyldichlorpropionsäure über (B. **22**, 3140).

**Phenyl-α-brom-β-milchsäure** $C_6H_5.CH(OH).CHBrCO_2H + H_2O$, wasserfrei: F. 125⁰, entsteht aus Phenyldibrompropionsäure beim Kochen mit Wasser (B. **18**, 310). Sie wurde mittelst Cinchonin in zwei optisch active Componenten zerlegt (B. **24**, 2831; **32**, 2375).

**Phenyl-α-jod-β-milchsäure** $C_6H_5.CH(OH).CHJ.CO_2H$, F. 137⁰ u. Z., entsteht aus Zimmtsäure mit wässeriger Chlorjodlösung (B. **19**, 2464). o- und p-**Nitrophenyl-α-chlor-β-milchsäure**, F. 119⁰ und 165⁰. Die o-Verbindung gibt mit Natriumamalgam Indol (B. **18**, 2261; **19**, 2646).

**Phenyl α-amidomilchsäure**, *Phenylserin* $C_6H_5.CH.(OH).CH(NH_2).CO_2H + H_2O$, Zersetzung 194⁰, entsteht aus seiner Benzylidenverbindung, dem mit Natronlauge erhaltenen Condensationsproduct von Benzaldehyd und Glycocoll durch Säuren, neben einer leichter löslichen stereoisomeren Säure (A. **307**, 84).

**Phenyl-β-chlor-α-oxypropionsäure** $C_6H_5.CHCl.CH(OH).CO_2H$, F. 141⁰, und **Phenyl-β-brom-α-oxypropionsäure** (s. oben) entstehen aus Phenylglycerinsäure mit rauchenden Halogenwasserstoffsäuren (B. **16**, 1290). o- und p-**Nitrophenyl-β-chlormilchsäure**, F. 125⁰ und 167⁰, aus den entsprechenden Glycidsäuren mit rauchender Salzsäure (B. **19**, 2646). o-**Nitrophenyl-β-brommilchsäure**, F. 135⁰ (B. **17**, 221).

**Zimmtsäuredichlorid**, *α,β-Dichlorhydrozimmtsäure* $C_6H_5.CHCl.CHCl.$ $CO_2H$, F. 163°, entsteht aus Zimmtsäure mit Chlor in $CS_2$ und aus Phenyl-chlormilchsäure mit rauchender Salzsäure (B. **14**, 1867).

**Allozimmtsäuredichlorid**, zähes Oel, mittelst Strychnin in zwei optisch active Componenten spaltbar (B. **27**, 2041).

**Zimmtsäuredibromid**, *α,β-Dibromhydrozimmtsäure*, F. 195°, gibt beim Kochen mit Wasser $CO_2$, Phenylacetaldehyd, Zimmtsäure und Phenyl-α-brom-milchsäure; sie wurde mittelst Strychnin in zwei optisch active Componenten zerlegt (B. **26**, 1664). Methylester, F. 117°, Aethylester, F. 76° (B. **22**, 11..; C. 1903 II, 115).

**Allozimmtsäuredibromid**, F. 91—93°, mittelst Cinchonin in zwei optisch active Componenten spaltbar (B. **27**, 2039). Methylester, F. 53°.

o- und p-**Nitro-α,β-dibromhydrozimmtsäure**, F. 180° und 217°. o- und p-Aethylester, F. 71° und 110° (A. **212**, 151).

**Phenylglycidsäure** $C_6H_5.CH\overset{O}{\frown}CH.CO_2H$, isomer mit Phenylglycerinsäurelacton (s. oben), wird als bei 0° erstarrendes Oel aus dem Natriumsalz abgeschieden. Sie entsteht aus α- und β-Chlorphenylmilchsäure mit Alkalien, sowie durch Condensation von Benzaldehyd mit Chloressigester (A. **271**, 1..). Die Phenylglycidsäure ist sehr unbeständig. Sie zerfällt leicht in $CO_2$ und Phenylacetaldehyd, beim Kochen mit Wasser entsteht ausserdem Phenylglycerinsäure (S. 327). Durch heisse concentrirte Salzsäure wird die Phenylglycidsäure zum Theil in die isomere Phenylbrenztraubensäure (S. 332) umgelagert (B. **22**. 3..). Aus den optisch activen Phenyl-α-brommilchsäuren wurden die optisch activen Phenylglycidsäuren in Form ihrer Natriumsalze erhalten.

**o-Nitrophenylglycidsäure** $NO_2[2]C_6H_4CH\overset{O}{\frown}CHCO_2H + H_2O$, F. ..°, wasserfrei F. 125°, aus o-Nitrophenylchlormilchsäure mit alkoholischem Kali und aus o-Nitrophenylmilchsäureketon mit Natriumhypochlorid (A. **284**. 1..), zerfällt beim Erhitzen in $CO_2$ und *Indigo*. Beim Kochen mit Wasser gibt sie Anthranil und Anthroxanaldehyd (S. 318) (B. **19**, 2649).

**γ-Phenyl-α-oxybutyrolacton** $C_6H_5CH.CH_2.CH(OH)COO$, F. 125°, aus Benzoylbrenztraubensäure durch Reduction mit Natriumamalgam, wird durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in β-Benzoylpropionsäure (S. 334) umgelagert (B. **35**, 3767).

C. **Trioxyalkoholsäuren.** **γ-Phenyltrioxybuttersäure** $C_6H_5[CH.OH]_3$ $CO_2H$ geht leicht in ein Lacton, F. 116°, über, das bei der Reduction Phenyltetrose (S. 316) gibt. Die γ-Phenyltrioxybuttersäure wird von dem Dibromid des Zimmtaldehydcyanhydrins ausgehend erhalten (B. **25**, 2556; A. **319**, 3..).

## 7. Phenylparaffinaldehydcarbonsäuren.

Wie bei den aliphatischen ungesättigten Ketolen, Oxyolefincarbonsäuren und Oxyketoncarbonsäuren (vgl. Bd. I) auseinandergesetzt wurde, bilden sich sog. Oxymethylenverbindungen bei der Condensation von Aceton, Essigester, Acetessigester und anderen Körpern mit Ameisenester bei Gegenwart von Natriumaethylat. Da sich diese Verbindungen in mancher Hinsicht wie Aldehyde verhalten, so nahm man ursprünglich in ihnen die Aldehydogruppe an ... erst der ausgesprochene säureartige Character hat dazu geführt, sie als *Oxymethylen*verbindungen aufzufassen. Bemerkenswert ist die Entstehung zweier isomerer Ester bei der Condensation von Phenylessigester und Ameisenester durch Natriumaethylat. Beide Ester liefern mit Phenylhydrazin dieselben Ve-

bindungen. Der eine Ester ist flüssig, der andere fest. Die beiden Formen sind, besonders in Lösungen, leicht in einander umwandelbar. Die flüssige Form ist diejenige der Metallverbindungen, sie unterscheidet sich von der festen durch die stark blauviolette Eisenchloridreaction und reagirt leichter mit Phenylcyanat. Man nimmt an, dass die flüssige der *Enol-*, die feste der *Aldo-*form des Formylphenylessigesters entspricht (W. Wislicenus, A. **312**, 34).

**Oxymethylenphenylessigsäureaethylester** $CH(OH):C(C_6H_5).CO_2C_2H_5$, flüssig, $Kp._{16}$ 144°, wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt; seine Natriumverbindung gibt mit Benzoylchlorid ein flüssiges labiles α-Benzoat $CH(OCOC_6H_5)CH(C_6H_5)CO_2C_2H_5$, welches beim Destilliren in ein *geometrisch* isomeres stabiles β-Benzoat, F. 88°, umgewandelt wird. **Methylester**, F. 41°.

**Phenylformylessigsäureaethylester** $CHO.CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5$ schmilzt bei 70° (vgl. C. 1900 I, 1098; A. **312**, 37), dabei in den flüssigen isomeren Ester übergehend. **Methylester**, F. 73° (C. 1900 I, 122).

## 8. Phenylparaffinketoncarbonsäuren.

Man kann die Phenylketoncarbonsäuren wie die aliphatischen Ketoncarbonsäuren in α-, β-, γ-Ketoncarbonsäuren eintheilen und in jeder dieser Gruppen Untergruppen bilden, je nachdem die Ketongruppe unmittelbar mit dem Benzolkern verbunden ist oder nicht.

A. **α-Ketoncarbonsäuren** entstehen durch Oxydation 1. von Ketonen, 2. von Glycolen, 3. von Ketonalkoholen, 4. von Alkoholcarbonsäuren, kernsynthetisch 5. aus den Cyaniden der Säureradicale durch Verseifung mit kalter conc. Salzsäure, 6. aus Benzolen durch Einwirkung von Chloroxalsäureestern bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. **20**, 2045; C. 1898 I, **26**, 42).

**Phenylglyoxylsäure**, *Benzoylameisensre* $C_6H_5$ $CO.CO_2H$, F. 65°, isomer mit den Phtalaldehydsäuren, entsteht durch Oxydation von Acetophenon mit Ferricyankalium (B. **20**, 389), von Phenylglycol, Benzoylcarbinol und Mandelsäure mit Salpetersäure:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CO.CH_3 \\ C_6H_5CH(OH).CH_2OH \end{matrix}\right\} \longrightarrow C_6H_5COCOOH \longleftarrow \left\{\begin{matrix} C_6H_5CO.CH_2OH \\ C_6H_5CH(OH)CO_2H. \end{matrix}\right.$$

Zuerst wurde sie kernsynthetisch durch Verseifen des Benzoylcyanides, ihres aus Benzoylchlorid und Quecksilber- oder Silbercyanid dargestellten Nitrils, erhalten (Claisen). Ihr Aethylester entsteht durch Einwirkung von Chloroxalsäureester auf Quecksilberdiphenyl, oder auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Die Phenylglyoxylsäure ist in Wasser leicht löslich. Sie zerfällt beim Destilliren in CO und Benzoësäure, zum geringeren Theil in $CO_2$ und Benzaldehyd. Durch Erhitzen mit Anilin wird sie in $CO_2$ und Benzylidenanilin (S. **225**) gespalten; diese auch bei den kernsubstituirten Phenylglyoxylsäuren glatt verlaufende Reaction kann zur Darstellung von Aldehyden dienen. Mit thiophenhaltigem Benzol und conc. Schwefelsäure versetzt, wird die Phenyl-

glyoxylsäure tiefroth, später blauviolett gefärbt; ähnlich reagiren alle Der der Säure, auch *Isatin* (s. u.).

Als Ketonsäure verbindet sich die Phenylglyoxylsäure mit Natriumbisulfit und mit Blausäure (s. Phenyltartronsäure). Mit Natriumamalgam sie zu Mandelsäure, mit Jodwasserstoffsäure zu α-Toluylsäure reducirt. $H_2S$ entsteht $S[SCH(C_6H_5)COOH]_2$, woraus mit Alkali Thiophenylessig $C_6H_5.CH(SH)COOH$, Oel, erhalten wird (C. **1903** II, 1271).

Methylester Kp. 247°. Aethylester Kp. 257°. α-Amid F. β-Amidhydrat $C_6H_5.CO.CONH_2+H_2O$, F. 64°. γ-Amid F. 134° (B. 633; **20**, 397). Anilid, F. 63°, aus γ Benzilmonoxim (s. d.) mit $PCl_5$.

**Benzoylcyanid** $C_6H_5.CO.CN$, F. 32°, Kp. 207°, entsteht bei Destillation von Benzoylchlorid mit Cyanquecksilber, sowie durch Einwirkung von Pyridin auf eine aetherische Lösung von Blausäure mit Benzoylchlorid neben seinen Polymeren (s. u.) (B. **31**, 1023), und aus Isonitrosoacetophenon (S. 318) mit Acetylchlorid (B. **20**, 2196). Natrium in absolutem Aether verwandelt es in **Polybenzoylcyanid** $(C_8H_5NO)x$, F. 95° (J. pr. Ch. [2] **39**, ... Durch Alkalien wird das Benzoylcyanid in Benzoësäure und Cyanwasserstoff gespalten, mit conc. Salzsäure geht es in Benzoylameisensäure über.

**Chlorisonitrosoacetophenon**, *Benzoylformoximsäurechlorid* $C_6H_5.CO$ $(:NOH)Cl$, F. 131°, aus Isonitrosoacetophenon (S. 318) durch Chloriren B. R. 313). **Formazylphenylketon** $C_6H_5COC(N:NC_6H_5):NNHC_6H_5$, F. 142°, Benzoylessigsäure oder Benzoylaceton mit Diazobenzol gewonnen, wird durch Reduction in Anilin und **Benzoylamidrazon** $C_6H_5CO(NH_2):NNHC_6H_5$, F. 1... gespalten (J. pr. Ch. [2] **65**, 139).

**Benzoylcyanidanil** $C_6H_5C(:NC_6H_5)CN$, F. 72°, aus Phenylanilidoacetonitril (S. 322) durch Oxydation mit Permanganat in Aceton. Achnlich wird **p-Dimethylamidobenzoylcyanidanil**, F. 121°, gewonnen (B. **35**, 35..

**Phenylhydrazimethylencarbonsäure** $C_6H_5C(<^{NH}_{NH})CO_2H$. Das Brucinsalz schmilzt bei 119°. **Di-phenylglyoxylsäurehydrazon** $N_2[:C(C_6H_5)CO_2H]_2$. Der Diaethylester schmilzt bei 138° (J. pr. Ch. [2] **44**, 567).

**Phenylglyoxylsäurephenylhydrazon**, F. 153° (A. **227**, 341).

(β-), **Syn-Phenylglyoxylsäureoxim**, F. 147°. (α-), **Anti-Phenylglyoxylsäureoxim**, Isonitrosophenylessigsäure $C_6H_5C(:NOH).CO_2H$, F. 1.. (B. **24**, 42). Methylester F. 138°. Dimethylester F. 56° (B. **16**, 51.. **Benzoylcyanidoxim**, *Isonitrosobenzylcyanid* $C_6H_5.C(:NOH)CN$, F. 129° entsteht aus Benzylcyanid mit Amylnitrit und Natriumaethylat, aus Phenylglyoxal (S. 318) durch Kochen mit Sodalösung oder direkt aus ω-Dibromacetophenon mit Hydroxylamin und Alkali (B. **24**, 3504; J. pr. Ch. [2] **66**, 353).

Substituirte Benzoylameisensäuren. o- und p-Brombenzoylameisensäure, F. 93—103° und 108° (B. **25**, 3298; **28**, 259).

o-**Nitrobenzoylameisensäure** $NO_2C_6H_4CO.CO_2H+H_2O$, F. 47°, wasserfrei F. 122°. Amid F. 199°. Nitril F. 54° (B. **28**, 1577). Oxim gekocht mit Wasser $CO_2$ und o-Nitrobenzonitril, mit Alkali gekocht Salicylsäure (B. **3**.. 1252). Sie bildet zwei isomere Phenylhydrazone (B. **28**, 2080). — m-Nitrobenzoylameisensäure, F. 77°. Amid F. 151°. Nitril F. 230° (145 ... (B. **14**, 1186). p-**Nitrobenzoylcyanid**, F. 116°, aus Isonitroso-p-nitrobenzylcyanid durch Spaltung (J. pr. Ch. [2] **66**, 353).

o-**Amidobenzoylameisensäure**, *Isatinsäure* entsteht aus der o-Nitrobenzoylameisensäure durch Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge und aus Isatin mit Alkalien. Aus ihrem Bleisalz

mit $H_2S$ abgeschieden und unter stark vermindertem Druck bei niederer Temperatur eingedampft, bildet sie ein weisses Pulver. Beim Erwärmen der Lösung geht sie sogleich in ihr Lactam oder Lactim über, in das

**Isatin**, *Isatinsäurelactam* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.CO \\ [2]NH/\end{matrix}\right.$ oder *Isatinsrelactim* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO \\ N\end{matrix}\right. \gg C.OH$ (?), F. 201°, das zuerst durch Oxydation von Indigo erhalten wurde. Es bildet orangerothe Prismen. In Aetzalkalien löst es sich unter Bildung von Salzen. Die anfangs violette Lösung wird bald gelb durch Entstehung von isatinsauren Salzen. Das Isatin verhält sich zugleich wie ein Keton.

Seine anderen Bildungsweisen und seine Derivate sind später bei den Hydroindolabkömmlingen abgehandelt. Man bezeichnet die auf die Lactamformel zurückführbaren Isatinderivate als Pseudo- oder ψ-Derivate oder n-Derivate, d. h. diejenigen, bei denen die neueingetretene Gruppe am Stickstoff steht, im Gegensatz dazu führt man die wahren Isatinderivate auf die Lactimformel zurück, weil dem freien Isatin die Lactimformel zuzukommen scheint.

**Acetylisatinsäure** $CH_3CO.NH[2]C_6H_4CO.CO_2H$, F. 160°, entsteht aus Acetyl-ψ-isatin (s. d.) durch Behandeln erst mit Alkalien, dann mit Säuren. **Benzoylisatinsäure**, F. 188°, aus Benzoyltetrahydrochinolin durch Oxydation mit $MnO_4K$ (B. **24**, 772).

**Acetylisatin** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.CO \\ [2]N<COCH_3\end{matrix}\right.$, F. 141°. **Benzoylisatin**, F. 206°.

**Anthroxansäure** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C \cdots CO_2H \\ [2]N >O\end{matrix}\right.$ (?), F. 190°, entsteht durch Oxydation von Antroxanaldehyd (S. 318) mit $MnO_4K$ (B. **16**, 2222).

**p-Dimethylamidophenylglyoxylsäureester** $(CH_3)_2N.C_6H_4CO.CO_2C_2H_5$, F. 187°, aus Dimethylanilin und Aethyloxalsäurechlorid (B. **10**, 2081); **p-Aminophenylglyoxylsäure** und ihre n-alkylirten Derivate entstehen auch aus den entsprechenden Aminophenyltartronsäuren (S. 337) durch Oxydation (C. **1901** I, 237, 239).

**o-Oxyphenylglyoxylsäure** $HO[2]C_6H_4COCOOH$, F. 43°, aus Isatinsäure mittelst deren Diazosulfat; ein dem Isatin entsprechendes Lacton liess sich aus dieser Säure nicht gewinnen; ein Oximidoketolacton $C_6H_4<\begin{matrix}CO \\ O\end{matrix}>C:NOH$, F. 172° u. Z., welches durch Salzsäure in Hydroxylamin und o-Oxybenzoylameisensäure gespalten wird, entsteht aus *α-Nitrocumaron* (s. d.) durch Umlagerung mittelst Natriumalkoholat (B. **35**, 1640, 4346). Mit o-Phenylendiamin condensirt sich die Säure zu o-Oxyphenyl-oxychinoxalin, welches sich in ein Lacton, das sog Cumarophenazin, überführen und aus diesem gewinnen lässt (B. **34**, 2294): $\begin{matrix}HO[2]C_6H_4C{=}N \\ HO\dot{C}{=}N\end{matrix}>C_6H_4 \longleftrightarrow \begin{matrix}C_6H_4\dot{C}{=}N \\ \dot{O}-C{=}N\end{matrix}>C_6H_4$.

**p-Methoxyphenylglyoxylsäure**, F. 89°, **Veratroylcarbonsäure** $(CH_3O)_2[3,4]C_6H_3CO.CO_2H$, F. 138°, und **Piperonoylcarbonsäure** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CO.CO_2H$, F. 148°, wurden durch Oxydation von Anethol, von Isoeugenolmethylaether und von Isosafrol (B. **24**, 3488) erhalten.

Homologe Phenylglyoxylsäuren. Von der m-**Tolylglyoxyls**... leitet sich das sog. **Methylisatin** $CH_3[5]C_6H_3\begin{cases}[1]CO.CO\\ [2]NH-\end{cases}$ F. 184°, ab. ... p-**Methylisatin-p-tolylimid**, F. 259°, dem Product der Einwirkung von Di... essigsäure auf p-Toluidin, durch Kochen mit Salzsäure entsteht (B. 16, ... 18, 198).

| | | |
|---|---|---|
| **p-Tolylglyoxylsäure** | F. 96° | (B. **14**, 1750; **20**, ...) |
| (p-)[2,5]-**Xylylglyoxylsäure** | „ 75° | (C. 1898 I. 42) |
| (m-)[2,4]-**Xylylglyoxylsäure** | „ 85° | (J. pr. Ch. [2] 41 ...) |
| (o-)[2,3] **Xylylglyoxylsäure** | „ 92° | (B. **20**, 1766) |
| **Mesitylglyoxylsäure** | „ 112—116° | (B. **24**, R. ...) |
| [2,4,5]-**Pseudocumylglyoxylsäure** | „ 75° | (B. **24**, R. ...) |

2,3,4,6 u. 2,3,5,6-**Tetramethylphenylglyoxylsäure** (B. **19**, 233; **20**, 3099). Cymyl-glyoxylsäure (C. 1898 I, 42).

**Phenylbrenztraubensäure** $C_6H_5.CH_2.CO.CO_2H$ schmilzt bei 154° unter Entwicklung von $CO_2$. Sie entsteht aus $\alpha$-Benzoylamidozimmtsäure (A. ...) beim Kochen mit Alkalilauge oder Salzsäure, aus Phenyloxalessigester durch Kochen mit verdünnter $SO_4H_2$, sowie durch Umlagerung von Phenylglycidsäure (S. 328) (A. **271**, 163). Durch Einwirkung von Ammoniak wird sie in $\alpha$-Phen-acetylamidohydrozimmtsäure oder Phenacetylphenylalanin umgewandelt (S. ...).

**o-Oxyphenylbrenztraubensäure** $HO.C_6H_4.CH_2.CO.CO_2H$ entsteht ähnlich der Phenylbrenztraubensäure, aus $\alpha$-Benzoylamido-o-oxyzimmtsäure und Natronlauge. Beim Kochen mit Säuren geht sie in ihr Lacton, das c-Oxo-hydrocumarin $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2\,CO\\ [2]O—\dot{C}O\end{cases}$ (?), F. 152°, über (B. **18**, 1187).

Nitrosubstituirte Phenylbrenztraubensäuren erhält man synthetisch durch Condensation von Oxalester und o- oder p-Nitrotoluolen mittelst Natrium-aethylat:

**o-Nitrophenylbrenztraubensäure** $NO_2[2]C_6H_4CH_2COCOOH$, F. 121°, gibt bei der Reduction n-*Oxyindol-* und weiterhin *α-Indolcarbonsäure* $C_6H_4<^{NH}_{CH}>CCOOH$ (s. d.). **p-Nitrophenylbrenztraubensäure**, F. 194°. o,p- und o,m-**Methylnitrophenylbrenztraubensäure**, F. 145° und 1..° (B. **30**, 1030; **31**, 387).

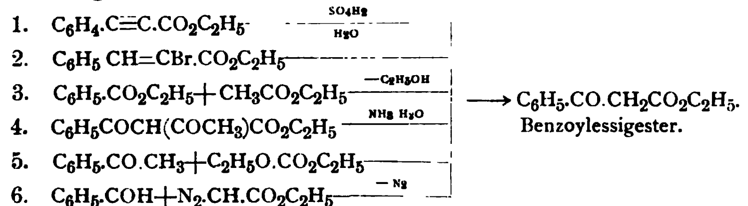
**Benzylbrenztraubensäure** $C_6H_5CH_2CH_2COCOOH+1\frac{1}{2}H_2O$, F. ..., entsteht durch Umlagerung der $\alpha$-Oxyphenylcrotonsäure mittelst Natronlauge, während Salzsäure die isomere Benzoylpropionsäure (S. **334**) bildet; ferner wird die Benzylbrenztraubensäure auch durch Spaltung des Benzyloxalessigesters (S. 339) erhalten (A. **299**, 28; B. **31**, 3134).

**B. Phenylparaffin-β-ketoncarbonsäuren** entstehen: 1. durch einen der Acetessigesterbildung ähnlichen Condensationsvorgang aus Benzoësäure- und Fettsäureestern, oder Acetophenon und Kohlensäureester unter Abspaltung von Alkohol bei Gegenwart von Natriumalkoholat (s. u. Benzoylessigester); 2. durch Einführung von Alphylresten mittelst Chloriden, wie Benzylchlorid, in Acet-essigester (s. u. Benzylacetessigester); 3. durch Einwirkung von Benzaldehyden auf Diazoessigester (s. u. Benzoylessigester); 4. aus Phenylpropiolsäureester (S. 366) durch Wasseraufnahme.

Mit Hydroxylamin geben sie Oximanhydride, Lactoxime oder Isoxazolone, mit Hydrazin und Phenylhydrazin: Hydrazinanhydride, Lactazame oder Pyrazolone.

**Benzoylessigsäure** $C_6H_5.CO.CH_2CO_2H$ schmilzt bei 103° unter Zersetzung in $CO_2$ und Acetophenon, in derselben Weise zerfällt sie beim Kochen mit verdünnten Säuren. Sie wird durch Verseifen ihres Aethylesters mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Durch Eisenchlorid wird sie violettrot gefärbt.

**Benzoylessigester** $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$, Kp.$_{11}$ 148°. Bildungsweisen: 1. Er wurde zuerst aus Phenylpropiolsäureester durch Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser erhalten (B. **17**, 66). 2. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Bromzimmtsäureester (B. **19**, 1392). 3. Am leichtesten gewinnt man ihn aus Benzoësäureaethylester und Essigsäureester durch Einwirkung von trockenem Natriumaethylat oder Natrium (B. **20**, 653, 2179), oder 4. durch Spaltung des aus Natracetessigester mit Benzoylchlorid entstehenden Benzoylacetessigesters (S. 336) mittelst Ammoniak (A. **291**, 70). 5. In geringer Menge entsteht der Ester auch aus Acetophenon und Kohlensäureester mit Natriumaethylat. 6. Aus Diazoessigester und Benzaldehyd:




Der Benzoylessigester ist unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig (A. **282**, 155); er riecht nach Acetessigester. Er gibt mit 1. $NH_3$ ein Additionsproduct nach Art des Aldehydammoniaks, mit Aminen aber unter Wasserabspaltung: Imide wie **β-Methylimidohydrozimmtsäureester** $C_6H_5C(NCH_3)CH_2CO_2C_2H_5$ (B. **29**, 105); 2. mit Hydrazin: 3-Phenylpyrazolon, 3. mit Phenylhydrazin: Diphenylpyrazolon, 4. mit Hydroxylamin: Phenylisoxazolon, 5. mit Harnstoff: Phenyluracil, 6. mit Guanidin: Imidophenyluracil, 7. mit salpetriger Säure: das Oxim, 8. mit Diazobenzolchlorid: das Phenylhydrazon des Benzoylglyoxylsäureesters (S. 336), 9. mit $PCl_5$: β-Chlorzimmtsäurechlorid. Seine Natriumverbindung gibt mit Jod: Dibenzoylbernsteinsäureester, mit Halogenalkylen: homologe Benzoylessigester und auch durch Säureradicale sind die Wasserstoffatome der $CH_2$ Gruppe schrittweise ersetzbar. Mit Orthoameisenester entsteht β-Aethoxyzimmtsäureester (S. 369). Das Dimethylacetal des Benzoylessigesters $C_6H_5C(OCH_3)_2CH_2CO_2CH_3$, Kp.$_{16}$ 147°, entsteht aus Phenylpropiolsäuremethylester mit alkoholischer Na-methylatlösung bei 125° (C. 1903 II, 664).

Amid, F. 112° (A. **266**, 332). Anilid, F. 107° (A. **245**, 374).

**Benzoylacetonitril**, ω-*Cyanacetophenon* $C_6H_5.CO.CH_2CN$, F. 80°, entsteht aus Benzoylcyanessigester (S. 339) beim Kochen mit Wasser, aus Natrium-

oxymethylenacetophenon mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge (B. ... 133) und aus Imidobenzoylacetonitril oder Imidobenzoylmethylcyanid ... Salzsäure, sowie aus Phenylisoxazol (s. d.) durch Umlagerung mittelst Al... (B. **35**, 3671).

**Imidobenzoylcyanmethyl,** *Benzoacetodinitril* $C_6H_5.C(:NH)CH_2CN$, F. ... entsteht durch Einwirkung von Natrium auf eine trockene aetherische Lösung von Benzonitril und Acetonitril (B. **22**, R. 327). Mit Hydroxylaminchlorhydrat geht es unter Ersatz der Imido- durch die Oximidogruppe und Addition ... letzteren an die Cyangruppe in **Phenylisoxazolonimid** $O.N:C(C_6H_5).CH_2.C:NH$, F 111⁰, über (B. **26**, R. 272). Aehnlich wirkt Phenylhydrazin (vgl. J. pr. Ch. [2] **58**, 129).

**p-Nitrobenzoylessigsäure** entsteht aus p-Nitrophenylpropiolsäure... (B. **17**, 326) mit $SO_4H_2$, schmilzt bei 135⁰ unter Zerfall in $CO_2$ und p-Nitroacetophenon; der Ester der o-Nitrophenylpropiolsäure wird leicht in den isomeren *Isatogensäureester* umgewandelt. o-, m- und p-Nitrobenzoylessigester, o- flüssig, m- F. 79⁰ und p- F. 75⁰, werden am besten durch Spaltung der o-, m- und p-Nitrobenzoylacetessigester dargestellt (B. **35**, 931, 933; C. 1904 I. ...).

Das Lacton der **o-Oxybenzoylessigsäure,** *β-Ketodihydro-* oder *β-Oxycumarin* $C_6H_4<{CO-CH_2 \atop O-CO}$ oder $C_6H_4<{C(OH):CH \atop O-CO}$, F. 206⁰, entsteht durch Spaltung des α-Acetyl-β-oxycumarins (S. 336) oder des β-Oxycumarin-α-carbonsäureesters (S. 338). Aus Substitutionsproducten der letzteren beiden K... wurden eine Reihe substituirter Oxycumarine dargestellt; sie haben ... sauren Character und erinnern in ihrem Verhalten an die Tetronsäuren (s. B. ... (B. **36**, 463).

α-**Methylbenzoylessigester,** Kp.₂₂₅ 226⁰, gibt mit salpetriger Säure α-Isonitrosopropiophenon (B. **21**, 2119). α-**Aethyl- und Diaethylbenzoylessigester,** Kp.₉₀ 210⁰ und Kp.₁₅₀ 223⁰. **Allylbenzoylessigester,** Kp.₁₀₀ 23...

**Benzoyltrimethylencarbonsäure** $C_6H_5COC(<{CH_2 \atop CH_2})COOH$, F. 148⁰, zerfällt bei höherer Temperatur in $CO_2$ und Benzoyltrimethylen (S. 233) (B. ... 2128, 2136).

α-**Phenylacetessigester** $C_6H_5CH(COCH_3)COOC_2H_5$, Kp.₁₁ 146⁰, entsteht durch Verseifung seines Nitrils $C_6H_5CH(COCH_3)CN$, F. 90⁰, des Condensationsproductes von Benzylcyanid und Essigester mittelst Natriumaethylat (B. **31**. 31..); auf analogem Wege werden **Propionylphenylessigester** $C_6H_5CH(COCH_2CH_3)CO_2C_2H_5$, Kp.₁₈ 155⁰, und **Propionylbenzylcyanid,** F. 70⁰ (B. **36**, 224...).

α-2,5-**Dinitrophenyl-** und 2,4,6-**Trinitrophenylacetessigester,** F. 94⁰ und 98⁰, entstehen aus 2,5-Dinitrobrombenzol und von 2,4,6-Trinitrochlorbenzol (S. 68) mit Natriumacetessigester (A. **220**, 131; B. **22**, 990; **23**, 2720).

**Benzylacetessigester** $C_6H_5.CH_2.CH<{CO_2C_2H_5 \atop COCH_3}$, Kp. 276⁰, entsteht aus Natriumacetessigester mit Benzylchlorid (A. **204**, 179) und gibt durch Ketonspaltung: Benzylaceton (B. **15**, 1875) (S. 234), durch Säurespaltung: Phenylpropionsäure (S. 243).

C. γ- und δ-**Ketoncarbonsäuren.** β-**Benzoylpropionsäure** $C_6H_5.CO.CH_2CH_2CO_2H$, F. 116⁰, entsteht 1. durch Condensation von Benzol und Bernsteinsäureanhydrid mit Aluminiumchlorid (B. **20**, 1376; vgl. A. **312**, 110); 2. durch Condensation von Benzaldehyd mit Aepfelsäure oder Fumarsäure mittelst Piperidin bei 150—160⁰ (C. 1903 I, 769); 3. durch Reduction von β-Benzoylacrylsäure (S. 371), 4. aus Benzoylisobernsteinsäure (S. 339) durch

Abspaltung von $CO_2$. 5. aus Phenacylbenzoylessigester durch Säurespaltung, 6. aus dem Blausäureadditionsproduct des Zimmtaldehyds durch Kochen mit verdünnter Salzsäure; bei vorsichtigem Verseifen in der Kälte entsteht zunächst Phenyloxycrotonsäure, die sich beim Kochen mit Salzsäure umlagert (B. **29**, 2582; A. **299** 23):

$C_6H_5CH{=}CH.CH(OH)CN \rightarrow C_6H_5CH{=}CH.CH(OH)COOH \rightarrow C_6H_5CO.CH_2.CH_2COOH.$

Schliesslich 7. entsteht die Benzoylpropionsäure auch durch Umlagerung von $\gamma$-Phenyl-$\alpha$-oxybutyrolacton (S. 326) (B. **36**, 2529).

Die Benzoylpropionsäure liefert durch $H_2O$-Abspaltung **Phenyl-$\Delta^2$-crotolacton** $C_6H_5C{:}CH.CH_2COO$, F. 91°; vom Dibromid des Zimmtaldehydcyanhydrins ausgehend erhält man das isomere ölige **Phenyl-$\Delta^1$-crotolacton** $C_6H_5.CH.CH{:}CH.COO$, welches sich sehr leicht in das $\Delta^2$-Lacton umlagert; beide Lactone werden durch Salzsäure zu Benzoylpropionsäure aufgespalten, verhalten sich jedoch verschieden gegen Permanganat mit dem das $\Delta^1$-Lacton Phenyltrioxybuttersäurelacton (S. 328), das $\Delta^2$-Lacton jedoch unter Zusammenschluss zweier Molecüle ein Dilacton liefert (A. **319**, 196).

Durch Reduction geht die $\beta$-Benzoylpropionsäure in $\gamma$-Phenylbutyrolacton, durch $P_2S_5$ in Phenyloxythiophen (B. **19**, 553) über (vgl. Laevulinsäure Bd. I). Sie gibt zwei isomere Oxime, F. 129° und 92° (B. **25**, 1932).

**$\alpha$-Methyl-$\beta$-benzoylpropionsäure** $C_6H_5COCH_2CH(CH_3)COOH$, F. 136°, entsteht durch Condensation von Benzol und Brenzweinsäureanhydrid mit Aluminiumchlorid (C. 1900 II, 172).

**$\gamma$-Benzoylbuttersäure** $C_6H_5COCH_2CH_2CH_2COOH$, F. 126°, wird aus Glutarsäurechlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid, sowie durch *Keton*spaltung aus $\alpha$-Benzoylglutarsäureester (S. 339) gewonnen (B. **31**, 2001).

**$\alpha$-Phenyllaevulinsäure** $C_6H_5.CH{<}{CO_2H \atop CH_2CO.CH_3}$, F. 126°, entsteht aus Phenylacetbernsteinsäure (B. **17**, 72; **18**, 790). **$\beta$-Benzyllaevulinsäure** $C_6H_5.CH_2\,CH{<}{CH_2\,CO_2H \atop CO.CH_3}$, F. 98°, aus $\beta$-Benzallaevulinsäure (A. **254**, 202), s. Benzalangelicalacton. **$\beta$-Phenyl-$\gamma$-acetylbuttersäure** $C_6H_5CH{<}{CH_2CO_2H \atop CH_2.COCH_3}$ F. 83°, aus Phenyldihydroresorcin mit Alkalien oder Säuren (B. **26**, 2057; A. **294**, 322), durch Condensation ihres Esters mit Natriumalkoholat entsteht wieder das Phenyldihydroresorcin.

**9. Phenyl-alkoholketoncarbonsäuren.** **Benzoylglycolsäure** $C_6H_5.CO.CH(OH)CO_2H$, F. 125° (B. **16**, 2133).

Als Abkömmlinge einer **Phenyloxybrenztraubensäure** ist die Säure $C_6H_5CH(NHC_6H_5)C{\scriptstyle {OH \atop N:CHC_6H_5}}{-}COOH$, F. 194°, zu betrachten, deren Nitril man durch Condensation von Phenylanilidoessigsäurenitril (S. 322) mit Benzaldehyd und Cyankali erhält (B. **29**, 1732; **31**, 2701).

**$\gamma$-Phenyl-$\gamma$-keto-$\alpha$-oxybuttersäure** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(OH).CO_2H$, F. 125°, entsteht aus ihrem Trichlorid, dem Chloralacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.CH(OH).CCl_3$, F. 76° (B. **25**, 557).

Von stellungsisomeren Phenylketooxybuttersäuren leiten sich die Bromirungsproducte des $\alpha$-Propionylphenylessigesters (s. o.): der **Propionylphenylbromessigester** $CH_3CH_2COCBr(C_6H_5)CO_2C_2H_5$ und der **$\alpha$-Brompropionylphenylessigester** $CH_3CHBrCOCH(C_6H_5)CO_2C_2H_5$ ab; ersterer zerfällt bei der Wasserdampfdestillation in Kohlenoxyd, HBr und $\beta$-Methylatropasäureester (S. 359),

letzterer liefert beim Erhitzen mit Wasser ein Lacton, die α-Phenyl-γ-methyltetronsäure $CH_3CH.C(OH):C(C_6H_5(COO$, F. 178°, (B. 36, 2251).

**10. Diketoncarbonsäuren. Benzoylglyoxylsäure** $C_6H_5.CO.CO.$... Von dieser Säure sind das α-Oxim und das α-Phenylhydrazon des Aethylesters aus Benzoylessigester (S. 333) mit salpetriger Säure (B. 16, 2133) und Diazobenzolchorid (B. 21, 2120) erhalten worden: **Benzoylisonitrosoessigsäureester** $C_6H_5\,CO.C(:NOH)CO_2C_2H_5$, F. 121°. **Benzoyl-α-phenylhydrazonglyoxylsäureester** $C_6H_5.CO.C(:N.NHC_6H_5)CO_2C_2H_5$, F. 65°; der aus Benzoylisonitrosoessigester durch Reduction entstehende Benzoylamidoessigester liefert ... Diazotiren: **Benzoylessigesterdiazoanhydrid** $\begin{matrix}C_6H_5C.O\\CO_2RC.N\end{matrix}>N$ (B. 36, 3612).

**Chinisatinsäure, o-Amidobenzoylglyoxylsäure** $NH_2[2]C_6H_4CO.CO_2H$, durch Oxydation von β,γ-Dioxycarbostyril mit Eisenchlorid gewonnen, geht bei 120° in ihr Lactam, **Chinisatin** $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.CO\\[2]NH.CO\end{cases}$, F. 255—260°, ... (B. 17, 985).

**Benzoylbrenztraubensäure.** *Acetophenonoxalsäure* $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO_2H$, F. 157, wird aus ihrem Aethylester, F. 43°, dargestellt, dem Condensationsproduct von Acetophenon und Oxalsäure (B. 21, 1131). Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt, Benzoylbrenztraubensäurechloralid (s. B. 31, 1306).

Kernsubstituirte Benzoylbrenztraubensäureester (s. B. 34, 2477; 35, ...).

**Benzoylacetessigester** $C_6H_5.CO.CH<^{CO_2C_2H_5}_{COCH_3}$ entsteht aus Benzoylchlorid und Natriumacetessigester. Er giebt bei der Spaltung Benzoylaceton bezw. Benzoylessigester (S. 333). o-, m- und p-**Nitrobenzoylacetessigester** (s. A. 221, 323; B. 35, 931, 933).

Das Lacton des o-**Oxybenzoylacetessigesters** oder *α-Acetyl-β-oxycumarin* $C_6H_4<^{CO-CHCOCH_3}_{O---CO}$ oder $C_6H_4<^{C(OH):CCOCH_3}_{O-----CO}$, F. 132°, entsteht aus Acetylsalicylsäurechlorid (S. 284) mit Natriumacetessigester. Aehnlich wurden Kernsubstitutionsproducte dieses Lactons erhalten (B. 36, 465). Sie sind ...lich in kohlensauren und kaustischen Alkalien.

**Acetophenonacetessigsäure** $C_6H_5.CO.CH_2CH<^{CO_2H}_{COCH_3}$ schmilzt bei 130—140° unter Zerfall in $CO_2$ und Acetophenonaceton (S. 319). Ihr Aethylester entsteht aus ω-Bromacetophenon (S. 316) und Natriumacetessigester (B. 16, 2866). Der Aethylester gibt wie Acetophenonaceton leicht ein Furfuranderivat.

**ϑ-Phenacyllaevulinsäure** $C_6H_5COCH_2CH_2COCH_2CH_2COOH$, F. 11..., wird durch Spaltung von *Furfuralacetophenon* $(C_4H_3O)CH:CHCOC_6H_5$ (s. ...) erhalten, liefert mit Ammoniak Phenylpyrrolpropionsäure (B. 34, 1263).

**11. Phenylparaffindicarbonsäuren.** Wie die aliphatischen gesättigten Dicarbonsäuren kann man auch die Phenylparaffindicarbonsäuren in Malonsäuren, Aethylenbernsteinsäuren u. s. w. eintheilen.

Phenylmalonsäuren. **Phenylmalonsäure** $C_6H_5.CH(CO_2H)_2$ schmilzt bei 152° unter $CO_2$-Abspaltung und Bildung von Phenylessigsäure. Ester, $Kp._{14}$ 171°, entsteht aus Phenyloxalessigester durch Kohlenoxydabspaltung (B. 27, 1091). **Dinitrophenylmalonsäureester** $(NO_2)_2C_6H_3CH(CO_2C_2H_5)_2$, F. 51°, entsteht durch Einwirkung von Bromdinitrobenzol auf Natriummalonsäureester (B. 21, 2472; 22, 1232; 23, R. 460; 26, R. 10).

2,4,6-**Trinitrophenylmalonsäure**, *Pikrylmalonsäure* $(NO_2)_3C_6H_2CH(COOH)_2$, F. 161°; ihr Ester besteht in 2 Mod., F. 58° und 64° (B. **28**, 3066; **29**, R. 997; C. 1899 II, 25). **Bromthymochinonmalonester** $[C_6O_2Br(C_3H_7)]CH(CO_2C_2H_5)_2$, F. 78°, gibt mit Metallen blaugefärbte Salze (B. **34**, 1558).

**Benzylmalonsäure**, *β-Phenylisobernsteinsäure* $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H)_2$. F. 117°, entsteht aus ihrem Ester, der durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriummalonsäureester, durch Reduction von Benzalmalonsäure (S. 371) (A. **218**, 139), sowie durch *Kohlenoxyd*-spaltung aus Benzyloxalessigester (S. 339) gebildet wird.

o- und p-**Nitrobenzylmalonsäureester** (B. **20**, 434); die o-Säure wird durch Natronlauge zu n-Oxy-α-indolcarbonsäure condensirt (B. **29**, 639). **Methylbenzylmalonsäure** (A. **204**, 177).

Phenylbernsteinsäuren. **Phenylbernsteinsäure** $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CO_2H\\ \dot{C}H_2CO_2H\end{matrix}$ F. 167°, entsteht aus ω-Chlorstyrol $C_6H_5CH{:}CHCl$ sowie aus Benzalmalonsäureester mit Cyankalium (A. **293**, 338), aus Phenylacetbernsteinsäureester (S. 339), aus Phenylaethantricarbonsäure (S. 339) und aus sog. Hydrocornicularsäure (*a,δ*-Diphenyllaevulinsäure) durch Spaltung. Anhydrid, 2 Modif.: F. 53° und 150° (M. **24**, 413). o-**Oxyphenylbernsteinsäure**, F. 150° u. Z., aus Cumarin und Cyankali (A. **293**, 366).

**Phenylmethylbernsteinsäuren** $\begin{matrix}C_6H_5\,CHCO_2H\\ CH_3.\dot{C}HCO_2H\end{matrix}$ wurden in zwei Modificationen erhalten: F. 170° und 192° (B. **24**, 1876).

**Benzylbernsteinsäure** $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2CH.CO_2H\\ \dot{C}H_2\,CO_2H\end{matrix}$, F. 161°, entsteht aus dem Product der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumaethantri- oder tetracarbonsäureester (B. **17**, 449), sowie durch Reduction von Phenylitaconsäure (B. **23**, R. 237). Anhydrid, F. 102°.

**Phenaethylbernsteinsäure** $C_6H_5CH_2CH_2CH(COOH)CH_2COOH$, F. 136°, wird durch Reduction von Styrylbernsteinsäure (S. 373), sowie aus Hydrocinnamylidenmalonsäure (S. 372) mit Cyankali erhalten.

Phenylglutarsäuren. α-**Phenylglutarsäure** $C_6H_5CH(COOH)CH_2CH_2COOH$, F. 83°, aus $C_6H_5CH(COOR)CH_2CH(COCH_3)COOR$ oder aus $C_6H_5C(COOR)_2CH_2CH_2COOR$ durch Spaltung gewonnen, geht sehr leicht in ihr Anhydrid, F. 95°, über (B. **34**, 4175).

β-**Phenylglutarsäure** $C_6H_5CH(CH_2COOH)_2$, F. 138°, wird durch Spaltung des β-Phenylpropan-$aa^1$-tri- oder -tetracarbonsäureesters, den Condensationsproducten von Zimmtester oder Benzalmalonester mit Malonester mittelst Natriumaethylat, erhalten. Durch Nitriren wird sie in ein Gemisch von p- und o-**Nitrophenylglutarsäure**, F. 240° und 176°, umgewandelt; die o-Nitrosäure wird durch Schwefelammon zu einer Iso-o-nitrosäure, F. 204°, von noch unaufgeklärter Structur isomerisirt, beide Säuren geben bei der Reduction mit $SnCl_2$ und Salzsäure: **Hydrocarbostyril-γ-essigsäure** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH(CH_2COOH).CH_2\\ [2]NH\text{———————}\dot{C}O\end{matrix}\right.$, F. 183° (B. **36**, 2670). β-**Phenyl-α-methylglutarsäure**, F. 125°, s. C. 1900 II, 1238.

## 12. Phenyl-alkoholdicarbonsäuren.

p-**Amino**- und **Oxyphenyltartronsäuren** $NH_2$- und $OH\text{-}C_6H_4C(OH)(COOH)_2$; eine Methode zur Darstellung derartiger Substanzen besteht in der Condensation von Anilinen und Phenolen mit Alloxan (s. Bd. I) und Verseifung der Condensationsproducte (C. 1901 I, 72).

**Trinitrophenyltartronsäureester** $(NO_2)_3C_6H_2C(OH)(CO_2C_2H_5)_2$, F. 117°, wird durch Oxydation des Trinitrophenylmalonesters (s. o.) mit Salpetersäure erhalten (C. 1899 II, 25).

**Benzyltartronsäure** $C_6H_5CH_2C(OH)(CO_2H)_2$ schmilzt bei 143° unter Zerfall in $CO_2$ und β-Phenylmilchsäure (S. 323). Sie entsteht aus **Benzylchlormalonsäureester**, dem Product der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumchlormalonsäureester mit Kalilauge (A. **209**, 243). α-**Anilido-**, **Phenylhydrazidobenzylmalonsäureester** u. s. w. entstehen durch Anlagerung der betreffenden Basen an Benzalmalonsäureester (B. **28**, 1451; **29**, 813).

**β-Methoxybenzylmalonsäure** $C_6H_5.CH(OCH_3).CH(CO_2H)_2$ schmilzt bei 115° unter Zerfall in Methylalkohol und Benzalmalonsäure, aus deren Ester der β-Methoxybenzylmalonsäureester durch Anlagerung von Natriummethylat entsteht (B. **27**, 289).

Phenyläpfelsäuren. **α-Phenyl-α-oxybernsteinsäure** $\begin{matrix} C_6H_5C(OH)CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$ F. 187°, entsteht aus Phenylbernsteinsäure durch Einwirkung von Brom, Phosphor und Wasser.

**α-Phenyl-β-oxybernsteinsäure** $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CO_2H \\ CH(OH).CO_2H \end{matrix}$, F. 150—1..°, entsteht aus Phenylformylessigester, Blausäure und Salzsäure (B. **28**, R. 573).

**Phenylitamalsäure** wird in Form ihrer *Lactonsäure*, der **Phenylparaconsäure** $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH{-}CO_2H \\ O{-}CO{>}CH_2 \end{matrix}$, F. 109°, durch Erhitzen von Benzaldehyd mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid erhalten (A. **256**, 63); Phenylparaconsäure bildet sich ferner bei der Reduction der aus Phenylaticonsäure (S. 373) gewonnenen Phenylbromparaconsäure neben einem Stereoisomeren, der **Isophenylparaconsäure**, F. 168° (B. **33**, 1294; A. **330**, 292). Beim Kochen mit Alkalien entstehen aus der Phenylparaconsäure Salze der Phenylitamalsäure, aus deren Lösung wieder Phenylparaconsäure abgeschieden wird. Mittelst Strychnin lassen sich die Phenylparaconsäure sowohl wie die Isophenylparaconsäure in optisch active Componenten zerlegen (A. **321**, 127; **330**, 292). Phenylparaconsäure zerfällt beim Destilliren in $CO_2$, Phenylbutyrolacton (S. 326) und Phenylisocrotonsäure (S. 359), welche auch *α-Naphtol* (s. d.) bildet. Durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Phenylparaconsäureester entsteht Phenylitaconsäure (S. 372). Durch Reduction mit HJ-Säure entstehen Benzylbernsteinsäure und Phenylbuttersäure (B. **29**, R. 15).

o-, m-, p-**Chlorphenylparaconsäure** entstehen durch Condensation der Monochlorbenzaldehyde mit bernsteinsaurem Natrium und liefern drei gechl. Naphtole (B. **21**, R. 733). 1,3,4-**Dichlorphenylparaconsäure**, F. 138°, gibt 2 Dichlornaphtole (B. **29**, R. 224).

α- und β-**Methylphenylparaconsäure** entstehen durch Condensation von Benzaldehyd mit Brenzweinsäure und geben Methyl-α-naphtole (A. **255**, 5..).

**α-Phenyl-γ-valerolactoncarbonsäure** $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CO{>}O \\ CO_2H.CH.CH{-}CH_3 \end{matrix}$, F. 167°, wird durch Reduction von Phenylacetbernsteinsäureester (S. 339) gewonnen (B. 18, ..).

**δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure**, F. 161°, entsteht durch Reduction der α-Benzoylglutarsäure (S. 339) und gibt bei der Destillation Phenyl-γ,δ-pentensäure (S. 359).

**13. Phenylketondicarbonsäuren. Benzoylmalonsäureester** $C_6H_5.CO.CH(CO_2C_2H_5)_2$ und o-**Nitrobenzoylmalonsäureester** erhält man durch Einwirkung von Benzoylchlorid und von o-Nitrobenzoylchlorid auf Natriummalonsäureester (B. **20**, R. 381). Letzterer gibt durch Reduction Chinolinderivate (B. **22**, 3..).

Der Lactonester der o-**Oxybenzoylmalonsäure** oder *β-Oxycumarin-α-carbonsäureester* $C_6H_4{<}\begin{matrix} CO{-}CHCO_2C_2H_5 \\ O{-}CO \end{matrix}$ oder $C_6H_4{<}\begin{matrix} C(OH){:}CCO_2C_2H_5 \\ O{-}CO \end{matrix}$

F. 93°, entsteht durch Condensation von Acetylsalicylsäurechlorid mit Natriummalonsäureester; auf ähnliche Weise sind eine Reihe Bz-substituirter Oxycumarincarbonsäureester erhalten worden (B. **36**, 463).

**Benzoylcyanessigsäuremethylester** $C_6H_5.CO.CH{<}^{CO_2CH_3}_{CN}$, F. 74°, entsteht aus Cyanessigsäuremethylester (Bd. I) und Benzoylchlorid. Aethylester, F. 41°, aus Benzoylessigester und Chlorcyan, gibt beim Kochen mit Wasser: Cyanacetophenon (S. 334).

**Phenacetylmalonsäureester** $C_6H_5CH_2.CO.CH(COOC_2H_5)_2$, aus Phenacetylchlorid und Na-Malonester, wird durch concentrirte Schwefelsäure zu *Naphtoresorcincarbonsäureester* (s. d.) condensirt (A. **298**, 374).

**Benzoylisobernsteinsäureester** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$, aus ω-Bromacetophenon und Natriummalonsäureester (B. **18**, 3324).

**α-Benzoylglutarsäureester** $C_6H_5COCH(CO_2C_2H_5)CH_2CH_2CO_2C_2H_5$, $Kp._{12}$ 200—210°, aus Na-Benzoylessigester mit β-Jodpropionsäureester.

**β-Benzoylglutarsäure** $C_6H_5COCH(CH_2COOH)_2$, F. 122°, geht bei stärkerem Erhitzen allmählich unter Abspaltung von $H_2O$ in das Dilacton $C_6H_5C—CH{<}^{CH_2.COO}_{CH_2.COO}$, F. 137° über; letzteres entsteht synthetisch aus Benzoësäureanhydrid und tricarballylsaurem Natron bei 135—140° unter Abspaltung von $CO_2$ und $H_2O$, lässt sich leicht zur β-Benzoylglutarsäure aufspalten und wird durch Natriumamalgam zu Phenylbutyrolactonessigsäure $C_6H_5CH.CH(CH_2COOH)CH_2COO$. F. 114°, reducirt (A. **314**, 58).

**Phenyloxalessigester** $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CO.CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$ entsteht aus Oxalester, Phenylessigester und Natrium (B. **20**, 592): s. Phenylmalonsäure (S. 336).

**Phenylcyanbrenztraubenester** $C_6H_5.CH(CN)CO.CO_2C_2H_5$, aus Oxalester, Benzylcyanid und Na (A. **271**, 172), s. Phenylbrenztraubensäure (S. 332).

**Phenylacetbernsteinsäureester** $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CO_2H\\CH_3CO.CH.CO_2H\end{matrix}$, aus Natriumacetessigester und Phenylbromessigester (B. **17**, 71).

**Benzylacetbernsteinsäureester** ${}^{C_6H_5CH_2}_{CH_3CO}{>}C{<}^{CO_2H}_{CH_2CO_2H}$, aus Natriumacetbernsteinsäureester und Benzylchlorid (B. **11**, 1058).

**Benzyloxalessigester** $\begin{matrix}C_6H_5CH_2CHCO_2C_2H_5\\COCO_2C_2H_5\end{matrix}$, Oel, aus Oxalester mit Hydrozimmtester und Natriumalkoholat (B. **31**, 554).

### 14. Phenyl-oxyketondicarbonsäuren.

**Ketophenylparaconsäureester** $\begin{matrix}O.CO.CO\\C_6H_5CH—CHCO_2C_2H_5\end{matrix}$ (B. **26**, 2144).

**α-Benzoyl-δ-chlor-γ-valerolacton** $\begin{matrix}CO——O\\C_6H_5COCHCH_2.CH.CH_2Cl\end{matrix}$, F. 106°, aus Na-Benzoylessigester mit Epichlorhydrin erhalten, wird durch Alkali theils in Benzoësäure und γ,δ-Dioxyvaleriansäure, theils in $CO_2$ und **Benzoylbutandiol** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2OH$, F. 91°, gespalten (C. 1901 II, 237).

### 15. Phenylparaffintricarbonsäuren.

**Phenylcarboxylbernsteinsäure, Phenylaethantricarbonsäure** $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CO_2H\\CH(CO_2H)_2\end{matrix}$, ihr Ester entsteht aus

Phenylchloressigester und Natriummalonsäureester (A. 219, 31). Die Säure zerfällt beim Erhitzen in $CO_2$ und Phenylbernsteinsäure (B. 23, R. 573).

*α*-**Phenyltricarballylsäure** $C_6H_5CH(COOH)\text{-}CH(COOH)CH_2COOH$, F. 110°, wird durch Verseifen der Reactionsproducte von CNK auf Phenylitaconsäureester (S. 372) gewonnen (C. 1903 II, 496).

**Phenylbutantricarbonsäure** $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CH_2CO_2H\\ CH(CO_2H)CH_2CO_2H\end{matrix}$, trans-Form ($+{}^1/_2H_2O$): F. 195°, cis-Form: F. 179°, wird durch Verseifung und $CO_2$-Abspaltung aus dem Condensationsproduct von Zimmtester mit Na-Cyanessigester und Bromessigester erhalten; beide Säuren liefern eine Anhydrosäure, F. 135° (C. 1899 II, 833). — Dieselbe Structur wird der aus dem Additionsproduct von Zimmtester mit Bernsteinsäurester gewonnenen Tricarbonsäure, F. 200° u. Z., zugeschrieben, welche jedoch ganz differente Eigenschaften aufweist (A. 315, 219).

**16. Phenylketotricarbonsäuren.** *α*- und *β*-**Benzoyltricarballylsäure** $C_6H_5COCH(COOH)CH(COOH)CH_2COOH$ und $C_6H_5COC(COOH)(CH_2COOH)_2$; ihre Ester entstehen aus Chlorbernsteinester mit Benzoylessigester bez. Benzoylbernsteinester mit Bromessigester und Natriumaethylat (B. 29, R. 25).

**17.** Durch Condensation von Benzaldehyd und substituirten Benzaldehyden mit Acetessigestern und ähnlichen Substanzen bei Gegenwart aliphatischer Amine sind verschiedene Polyketopolycarbonsäuren der aromatischen Reihe erhalten worden, die theils durch ihre Isomerieformen, theils durch die Fähigkeit zu weiteren Condensationen von Interesse sind (A. 303, 223; R. 2, 332; C. 1900 I, 608). **Benzylidenbisacetessigester** $C_6H_5CH[CH(COCH_3)CO_2C_2H_5]_2$, wird aus Benzaldehyd mit 2 Mol. Acetessigester sowie aus Benzylidenacetessigester und 1 Mol. Acetessigester mittelst Piperidin in 3 raumisomeren Ketoformen, $β_1$ F. 150°, $β_2$ F. 154°, $β_3$ F. 108°, erhalten, welche mittelst ihrer Na-Salze in die entsprechenden Ketoenolformen: $α_1$ F. 61°, $α_2$ flüssig, $α_3$ F. 65—67° überführbar sind; der Benzylidenbisacetessigester condensirt sich sehr leicht unter Abspaltung von $H_2O$ zu einem *Cyclohexenon*derivat (A. 311, 13).

**Anhang.** An die Phenylpolyalkohole und deren Oxydationsproducte schliessen sich eine Anzahl von Verbindungen, die sich von den zuletzt beschriebenen Körperklassen so ableiten, dass ausser der einen aliphatischen Seitenkette noch eine zweite oder mehr Gruppen, meist Carboxylgruppen, am Benzolring stehen. Die meisten der hierher gehörigen Verbindungen sind o-Diderivate des Benzols, o-Phenylenderivate, theils von der o-Phtalsäure aus gewonnen, theils bei der Oxydation von Derivaten orthocondensirter Kohlenwasserstoffe, wie Inden und Naphtalin beobachtet. Es mögen folgende Verbindungen erwähnt werden, von denen einige zu den früher (S. 311) abgehandelten Dicarbonsäuren, bei denen sich die eine Carboxylgruppe am Kern, die andere in der Seitenkette befindet, in genetischen Beziehungen stehen.

**18. Phenylenoxydicarbonsäuren.** o-**Carbomandelsäure** $CO_2H\cdot C_6H_4CH(OH)CO_2H$ zerfällt leicht in Wasser und eine Lactoncarbonsäure, die

**Phtalidcarbonsäure** $C_6H_4\begin{cases}CH\text{—}CO_2H\\ CO>O\end{cases}$, F. 149°, die sich bei 180° in Phtalid und $CO_2$ spaltet. Sie entsteht durch Reduction der o-Carbophenylglyoxylsäure (B. 18, 381; 31, 373). Substituirte Phtalidcarbonsäuren, wie 5-**Methoxy-** und 3,5-**Dimethoxyphtalidcarbonsäure** sind durch Condensation von Chloralhydrat und substituirten Benzoësäureestern mittelst Schwefelsäure

und Zersetzung der zunächst entstehenden Trichlormethylphtalide durch Alkalien erhalten worden (vgl. S. 299) (A. **296**, **344**).

**Acetonylphtalid** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH-CH_2COCH_3\\ CO>O\end{matrix}\right.$, F. 68°, aus Aceton mit Phtalaldehydsäure (C. 1898 II, 980).

**Phtalidessigsäure** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH-CH_2CO_2H\\ CO>O\end{matrix}\right.$, F. 150°, entsteht durch Reduction von Phtalylessigsäure (S. 373) (B. **10**, 1558, 2200). **Mekoninessigsäure** $(CH_3O)_2[5,6]C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]CH-CH_2CO_2H\\ [2]CO>O\end{matrix}\right.$ wird durch Condensation von Opiansäure mit Malonsäure, Eisessig und Natriumacetat erhalten (B. **19**, 2295).

**Dihydroisocumarincarbonsäure** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CHCO_2H\\ [2]CO-O\end{matrix}\right.$, F. 153°, ist isomer mit Phtalidessigsäure. Sie bildet sich bei der Oxydation von Dihydronaphtol (s. d.) mit $MnO_4K$ (B. **26**, 1841).

**Phtalidpropionsäure** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH-CH_2CH_2CO_2H\\ [2]CO>O\end{matrix}\right.$, F. 140°, entsteht durch Reduction von Phtalylpropionsäure (B. **11**, 1681).

o-**Phenylenessigglycollactonsäure** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH(CO_2H).O\\ [2]CH_2-CO\end{matrix}\right. + 1^1/_2H_2O$, F. 85°, aus Phenylendiessigsäure, Brom, Phosphor und Wasser (B. **26**, 223).

o-**Carbophenylglycerinsäurelacton** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH(OH).CH.CO_2H\\ [2]CO-O\end{matrix}\right.$, F. 202°, entsteht durch Oxydation von β-Naphtochinon mit Bleichkalklösung. Durch Erhitzen mit Salzsäure geht die Lactonsäure unter Abspaltung von Wasser in o-Carbon-α-oxyzimmtsäurelacton über (B. **27**, 198).

**19. Phenylenketondicarbonsäuren.** o-**Carbophenylglyoxylsäure**, *Phtalonsäure* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.CO_2H\\ [2]CO_2H\end{matrix}\right.$, F. 144°, entsteht durch Oxydation von o-Hydrindencarbonsäure (s. d.), Naphtalin, α-Naphtol, β-Naphtol und des Oxychinons von β-Phenylnaphtalin mit $MnO_4K$ (A. **240**, 142; B. **31**, 369). Sie gibt durch Reduction o-Carbomandelsäure (S. 340) und weiterhin Homophtalsäure (S. 311). Beim Erhitzen der Säure für sich entsteht Phtalsäureanhydrid, Phtalaldehydsäure und Biphtalyl. Beim Erhitzen mit Bisulfit wird Phtalaldehydsäure gewonnen. Ester und Estersäuren vgl. C. 1904 I, 514.

**Trichloracetylbenzoësäure** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COCCl_3\\ [2]CO_2H\end{matrix}\right.$, F. 144°, und **Tribromacetylbenzoësäure**, F. 160°, erhält man durch Einwirkung von Chlor und von Brom in Eisessig und Phtalylessigsäure (B. **10**, 1556).

o-**Carbobenzoylessigsäure** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.CH_2CO_2H\\ [2]CO_2H\end{matrix}\right.$, F. 90° unter Zerfall in $CO_2$ und Acetophenon-o-carbonsäure (S. 303), entsteht aus Phtalylessigsäure beim Auflösen in überschüssiger kalter Natronlauge und Fällen mit Säuren (B. **10**, 1553). ω-**Cyanacetophenon-o-carbonsäure**, F. 136° (B. **26**, R. 371).

**Benzoylcyanessigester-o-carbonsäure** $CO_2H[2]C_6H_4CO.CH<\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ CN\end{matrix}$, F. 121°, aus Phtalylcyanessigester mit Soda (B. **26**, R. 370).

**o-Carbobenzoylpropionsäure** $CO_2H[2]C_6H_4COCH_2CH_2COOH$, F. 137°; das entsprechende *Doppellacton* $O.COC_6H_4CCH_2CH_2CO.O$ entsteht durch Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid mit Natriumacetat (B. **11**, 1680; **18**, 3119).

**20. Tri- und Tetracarbonsäuren. Benzylmalon-o-carbonsäure**, *o-Carbobenzylmalonsäure* $C_6H_4\begin{cases}CH_2CH(CO_2H)_2\\CO_2H\end{cases}$ zerfällt bei 190° in Hydrozimmt-o-carbonsäure und $CO_2$. Ihr Diaethylester entsteht durch Reduction von Phtalylmalonsäureester (A. **242**, 37).

**o-, m-, p-Xylylendimalonsäuretetraaethylester** $C_6H_4[CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2]_2$ durch Reduction der drei entsprechenden **Xylylendichlordimalonsäureester** $C_6H_4[CH_2CCl(CO_2C_2H_5)_2]_2$, der Producte der Einwirkung von Natriumchlormalonsäureester auf die ω-Xylylendibromide (B. **21**, 31). Die Xylylendimalonsäuren zerfallen beim Erhitzen in Phenylendipropionsäuren und $2CO_2$.

**m-Xylylendiacetessigester** $C_6H_4[1,3][CH(COCH_3)CO_2R]_2$ aus m-Xylylenbromid und Na-Acetessigester (B. **34**, 2790).

**21. Oxytri-, tetra- und pentacarbonsäuren. Phtalyldiessigsäure** $C_6H_4\begin{cases}C[CH_2CO_2H]_2\\COO\end{cases}$, F. 158°, aus **Phtalyldimalonsäure** $C_6H_4\begin{cases}C[CH(CO_2H)_2]_2\\COO\end{cases}$ (A. **242**, 80).

**Phtalidtricarbonsäure** $(COOH)_2C_6H_2\begin{cases}CH-COOH\\CO\end{cases}>O$ entsteht in einer der Bildung der Uvitinsäure und der Alkylisophtalsäuren (S. 309) analogen Processe durch Condensation von Brenztraubensäure und *Diacetoxyessigsäure* $(CH_3COO)_2CH.COOH$ mittelst Alkalien. Die Säure verliert schon beim Kochen mit Wasser $CO_2$ und geht in Phtaliddicarbonsäure $(COOH)_2C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>O$ über, welche bei der Oxydation Prehnitsäure (S. 314) liefert (A. **311**, 132).

**22. Ketontricarbonsäuren. 2,6-Dicarbophenylglyoxylsäure** $CO_2H$: $[2,6]C_6H_3CO.CO_2H$, F. 238°, durch Oxydation von Naphtalsäure (s. d.) mit $MnO_4K$ (B. **26**, 1798) gewonnen, geht durch Reduction mit HJ und Phosphor in 2-Methylisophtalsäure (S. 309), durch Erhitzen in 2-Aldehydoisophtalsäure (S. 312), durch weitere Oxydation in Hemimellithsäure über (B. **29**, R. 32).

**Iregenondi- und -tricarbonsäure** $CH_3[4]C_6H_3\begin{cases}[1]C(CH_3)_2CO_2H\\[2]CO.CO_2H\end{cases}$ und $CO_2H[4]C_6H_3\begin{cases}[1]C(CH_3)_2CO_2H\\[2]CO.CO_2H\end{cases}$ (B. **26**, 2684).

## Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten.

Die im Vorhergehenden abgehandelten Benzolverbindungen enthielten gesättigte, kohlenstoffhaltige Seitenketten. An sie schliessen sich die Verbindungen mit *ungesättigten Seitenketten*, z. B.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Phenylaethylen, Styrol | $C_6H_5.CH:CH_2$ | Phenylacetylen . . . | $C_6H_5C \vdots CH$ |
| Zimmtalkohol, Styron | $C_6H_5.CH:CH.CH_2OH$ | Phenylacetylenalkohol | $C_6H_5C \vdots C.CH_2OH$ |
| Zimmtaldehyd . . . | $C_6H_5.CH:CH.CHO$ | Phenylacetylenaldehyd | $C_6H_5C \vdots C.CHO$ |
| Zimmtsäure . . . . | $C_6H_5.CH:CH.CO_2H$ | Phenylpropiolsäure . | $C_6H_5C \vdots C.CO_2H$ |

Sie lassen sich auf ähnliche Weise, wie die ungesättigten aliphatischen Substanzen, durch zahlreiche Additionsreactionen in Grenzverbindungen überführen, wie in den vorausgehenden Abschnitten häufig zu erwähnen war.

### Ia. Olefinbenzole.

Zur Darstellung von Olefinbenzolen, welche die Olefinbindung in Nachbarschaft zum Benzolkern enthalten, sind besonders die secundären und tertiären Phenylalkylcarbinole geeignet, welche man aus den synthetischen Acidylbenzolen (S. 231, 233) durch Reduction oder Einwirkung von Magnesiumalkyljodiden leicht bereiten kann.

Man führt diese Carbinole 1. durch Behandlung mit HCl bei $0^0$ in die Chloride über und spaltet aus letzteren durch Erhitzen mit Pyridin HCl ab (B. **35**, 2245):

$$ArCOCH_3 \longrightarrow ArCH(OH)CH_3 \longrightarrow ArCHClCH_3 \longrightarrow ArCH{:}CH_2.$$

2. Die aus den Acidylbenzolen mit Magnesiumalkyljodiden entstehenden Additionsproducte spalten sich schon beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von AlkMgJ oder durch Einwirkung von $NH_3$ unter Bildung von $\alpha$-Olefinbenzolen (B. **35**, 2633, 3506):

$$C_6H_5COCH_3 \longrightarrow C_6H_5C{<}^{(CH_3)_2}_{OMgJ} \longrightarrow C_6H_5C{<}^{CH_2}_{CH_3}.$$

Die $\alpha$-Olefinbenzole sind im Gegensatz zu den Olefinbenzolen mit vom Benzolkern entfernterer Aethylenbindung durch Na und Alkohol leicht zu Alkylbenzolen (S. 47) reducirbar (B. **36**, 1628, 3584).

**Styrol**, *Phenylaethylen*, *Vinylbenzol* $C_6H_5.CH{:}CH_2$, Kp. 144° D. 0,925, findet sich im Storax (1—5 pct.), aus dem es durch Destillation mit Wasser gewonnen wird, sowie im Steinkohlentheer als Begleiter des Rohxylols (B. **23**, 3169, 3269). Es entsteht: 1. aus $\alpha$-Chloraethylbenzol durch Erhitzen mit Pyridin auf 130° (B. **36**, 1632) oder aus $\alpha$-Bromaethylbenzol mit alkoh. Kali; 2. $\beta$-Bromhydrozimmtsäure (S. 326) zerfällt beim Erhitzen mit Sodalösung glatt in $CO_2$, HBr und Styrol; 3. aus Zimmtsäure durch Erhitzen mit Kalk (B. **23**, 3269) oder mit Wasser auf 200°; 4. aus Phenylacetylen durch partielle Reduction mit Zk und Eisessig oder Na und Methylalkohol; 5. durch Condensation von Acetylen $C_2H_2$ beim Erhitzen; 6. aus Vinylbromid oder Acetylen, Benzol und Aluminiumchlorid (A. **235**, 331). Styrol bildet eine bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von angenehmem Geruch. Es wandelt sich beim Aufbewahren, besonders im Sonnenlicht in das polymere Metastyrol $(C_8H_8)_x$ um (C. 1899 II, 1117, B. **35**, 4153).

Mit HJ-Säure oder Na und Alkohol erhitzt bildet das Styrol: Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$; mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure: $\alpha$-Halogenaethylbenzole (B. **26**, 1709), mit Chlor- und Brom: $\alpha,\beta$-Dihalogenaethylbenzole

(S. 315); mit Chromsäure oder Salpetersäure oxydirt gibt es Benzoësäure. Mit Xylol und Schwefelsäure bildet Styrol β-Phenyl-α-tolylpropan, mit Phenol Oxydiphenylaethan (B. **24**, 3889). Mit salpetriger Säure bildet sich sog. **Styrolpseudonitrosit** $[C_6H_5CH(NO)CH_2(NO_2)]_2$, welches durch Kochen mit Alkohol zu ω-Nitroacetophenonoxim $C_6H_5C(NOH)CH_2NO_2$ isomerisirt, durch Anilin und Alkalien unter Bildung von $N_2O$ bez. Hyponitriten gespalten wird (B. **36**, 2558).

A. In der Seitenkette substituirte Styrole: Durch Ersatz von Vinylwasserstoff entstehen zwei Reihen von monosubstituirten Styrolen, die man als α- und als ω-Substitutionsproducte unterscheidet:

α-Bromstyrol $C_6H_5CBr{:}CH_2$ ω-Bromstyrol $C_6H_5.CH{:}CHBr$.

Die α-Halogenstyrole entstehen aus Styrolchlorid und Styrolbromid (S. 315) beim Erhitzen für sich, mit Kalk oder alkohol. Kali. Sie riechen stechend, zu Thränen reizend. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° oder mit Schwefelsäure bilden sie Acetophenon (B. **14**, 323). Das α-Chlorstyrol wurde auch aus Acetophenonchlorid (S. 232) mit alkohol. Kali erhalten:

**α-Chlorstyrol**, Kp. 190°. **α-Bromstyrol**, $Kp._{75}$ 150—160°.
**ω-Chlorstyrol**, Kp. 199°. **ω-Bromstyrol**, $Kp._{20}$ 108°.

Die ω-Halogenstyrole werden neben Phenylaethylaldehyd (S. 2[illegible]) beim Erhitzen von β-Phenyl-α halogenmilchsäuren oder besser aus den Zimmtsäuredihalogeniden (S. 328) beim Kochen mit Sodalösung (A. **296**, 266; **[illegible]**, 267) erhalten; ω-Chlorstyrol entsteht auch aus ω-Dichloraethylbenzol mit alkoholischem Kali, ω-Bromstyrol auch durch Reduction des Essigesters von Tribrommethylphenylcarbinol (S. 321) mit Zink (C. 1899 I, 778). Mit Wasser erhitzt bilden sie Phenylaethylaldehyd. Die ω-Halogenstyrole sind hyacinthenartig riechende Oele. Siehe auch Phenylacetylen (S. **346**) und Phenylpropiolsäure (S. 365).

sym-**Dichlorstyrol** $C_6H_5.CCl{:}CHCl$, Kp. 221°, aus Phenacylchlorid (S. 316) mit $PCl_5$, gibt beim Erhitzen mit Ammoniak *Diphenylpyrazin* (B. **[illegible]**, 2654; **35**, 2294). **Dibromstyrol**, Kp. 253° (B. **17**, R. 22; A. **308**, 273). **Dijodstyrol**, *Phenylacetylendijodid*, F. 76°, aus Phenylacetylen und Jod (B. **26**, R. 1[illegible]). **Trijodstyrol**, *Phenyltrijodaethylen* $C_6H_5.CJ{:}CJ_2$, F. 108°, aus Phenyljodacetylen und Jod in $CS_2$ (B. **26**, R. 19). as-**Dichlorstyrol** $C_6H_5CH{:}CCl_2$, Kp. 22[illegible]°, findet sich unter den Einwirkungsproducten von Chloral auf Benzol bei Gegenwart von $Al_2Cl_6$, und wird aus Phenyltrichloraethan mit Kali sowie aus Trichlormethylphenylcarbinolessigester (S. 321, **343**) durch Reduction mit Zink gewonnen (A. **296**, 263; C. 1900 II, 326). **Trichlorstyrol** $C_6H_5CCl{:}CCl_2$, Kp. 2[illegible]°.

ω-**Nitrostyrole** entstehen allgemein durch Condensation von Benzaldehyden und Nitromethan mittelst Natriumaethylat; als Zwischenproducte treten dabei Na-Salze von Nitroalkoholen $ArCH(OH)CH_2NO_2$ auf, die meist leicht unter $H_2O$-Abspaltung in ω-Nitrostyrole übergehen. Durch Reduction mit Aluminiumamalgam oder Zinkstaub und Essigsäure liefern die Nitrostyrole *Arylacetaldoxime* $ArCH_2CH{:}NOH$ (S. 222) (C. **1902** II, **449**).

ω-**Nitrostyrol**, *Phenylnitroaethylen* $C_6H_5.CH{:}CHNO_2$, F. 58°, gelbe Nadeln von stechendem Geruch, mit $H_2O$-Dämpfen flüchtig, entsteht durch Kochen von Styrol mit rauchender Salpetersäure, durch Condensation von Benzaldehyd und Nitromethan $CH_3(NO_2)$ (B. **31**, 656; **32**, 1293; A. **325**, 7), durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylisocrotonsäure (B. **17**, 413), durch Einwirkung von $NO_2$ auf Zimmtsäure, indem das zunächst gebildete Dinitrür $C_6H_5.C_2H_2(N_2O_4).CO_2H$ zersetzt wird (B. **18**, 2438; **29**, 35[illegible]). Durch etwas verdünnte Schwefelsäure wird es in Benzaldehyd, CO und Hydr-

xylamin gespalten. p-**Phenylenbisnitroaethylen** $C_6H_4(CH:CH.NO_2)_2$ entsteht aus Terephtalaldehyd (S. 297) mit Nitromethan (B. **32**, 1295).

**Phenylvinylamin,** ω-*Amidostyrol* $C_6H_5CH:CHNH_2$, sehr unbeständig, entsteht aus α-Amidozimmtsäure (S. 357) beim Erhitzen (B. **17**, 1622) und aus ω-Nitrostyrol (B. **26**, R. 677).

B. In dem Benzolrest substituirte Styröle: Aus den Nitrophenylbrommilchsäuren (S. 327) entstehen durch Sodalösung in der Kälte, oder aus den β-Lactonen der Phenylbrommilchsäuren durch Kochen mit Wasser die drei Nitrostyrole (B. **16**, 2213; **17**, 595).

o-, m-, p-**Nitrostyrol** $NO_2C_6H_4CH:CH_2$, F. + 13°, — 5°, + 29°. o-**Amidostyrol**, ölförmig, sehr unbeständig. m-**Amidostyrol**, $Kp._{12}$ 112—115°. m-**Azostyrol**, F. 38° (B. **26**, R. 677). p-**Amidostyrol**, F. 81°, entsteht aus p-Amidozimmtsäure beim Erhitzen und neben p-Amidozimmtsäure bei der Reduction von p-Nitrozimmtsäure (B. **15**, 1984).

C. Sowohl in der Seitenkette als im Benzolrest substituirte Styrole: Aus o- und p-Nitroacetophenon entstehen mit $PCl_5$ o- und p-**Nitro-α-chlorstyrol** $NO_2.C_6H_4CCl:CH_2$, o- flüssig, p- F. 63° (A. **221**, 329). o-**Nitro-ω-chlorstyrol** $NO_2.C_6H_4.CH:CHCl$, F. 58°, entsteht aus o-Nitrozimmtsäure und unterchloriger Säure (B. **17**, 1070). o-**Amidochlorstyrol**, F. 56°, gibt mit Natriumalkoholat auf 170° erhitzt Indol, s. auch o-Oxy-ω-chlorstyrol (S. 347) o-, m- und p,ω-**Dinitrostyrol**, F. 107°, 125° und 199° u. Z., s. B. **31**, 657, 1294; C. 1902 II, 449.

D. Homologe Olefinbenzole: m- und p-**Methylstyrol**, *Vinyltoluole* $CH_3C_6H_4CH:CH_2$, Kp. 164° und $Kp._{12}$ 60; 4-**Aethylstyrol**, $Kp._{20}$ 86°; 2,4,5- und 2,4,6-**Trimethylstyrol**, F. 118°, Kp. 213° und $Kp._{14}$ 92° sind grösstentheils nach Methode 1 (S. 343) gewonnen worden (B. **24**, 1332; **31**, 1007; **35**, 2245). Weitere Olefine der Mesitylenreihe s. B. **37**, 924.

**Propenylbenzol,** *Isoallylbenzol* $C_6H_5.CH:CHCH_3$, $Kp._{13}$ 74°, aus α-Chlorpropylbenzol mit Pyridin, aus Styron durch Reduction mit HJ-Säure, entsteht auch aus α,β-**Chlorbrompropenylbenzol** $C_6H_5CCl:CBrCH_3$, einem Umwandlungsproducte des Brompropionylbenzols $C_6H_5.COCHBrCH_3$, durch Reduction mit Na in Aether (B. **36**, 3033). Aehnlich wird aus α-Brombutyrylbenzol: **Butenylbenzol** $C_6H_5.CH:CHC_2H_5$, $Kp._8$ 71°, gewonnen (B. **36**, 2235).

**Allylbenzol** $C_6H_5CH_2.CH:CH_2$, Kp. 155°, aus Benzol, Allyljodid und Zinkstaub (A. **172**, 132).

**Isopropenylbenzol,** *Methovinylbenzol* $C_6H_5C(CH_3):CH_2$, Kp. 162°, aus Acetophenon mit 2 Mol. Magnesiummethyljodid bei 100° oder aus $C_6H_5C(CH_3)_2OMgJ$ mit $NH_3$ (S. 343); auf analogen Wegen wurden **Methopropenyl-**, **Methobutenyl-** und **Methohexenylbenzol,** Kp. 192°, Kp. 199° und $Kp._{20}$ 121° dargestellt. Durch Einwirkung von Silbernitrat auf das Jodhydrin des Methovinylbenzols wird durch Atomverschiebung $C_6H_5CH_2COCH_3$ gebildet (C. 1902 II, 361); über Abspaltung von Formaldehyd aus dem Methovinylbenzol durch Luftoxydation s. C. 1902 II, 1505. Ueber optisch-actives **Methopentenylbenzol,** $Kp._9$ 100—103°, $[\alpha]_D$ 50,3°, s. B. **37**, 653.

Ueber **Phenylbutene** $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_3$ und $C_6H_5.CH:CH.CH_2CH_3$ vgl. B. **37**, 842.

**Ib. Acetylenbenzole: Phenylacetylen,** *Acetenylbenzol* $C_6H_5C{:}CH$, Kp. 139°, entsteht 1. aus α-Bromstyrol oder ω-Bromstyrol (C. 1901 I, 893) und 2. aus Acetophenonchlorid beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 130°, 3. aus Phenylpropiolsäure (S. 365) beim Er-

hitzen mit Wasser auf 120° oder beim Destilliren des Bary-
oder Anilinsalzes (B. **29**, R. 797).

Phenylacetylen ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Es bildet, ähnlich dem Acetylen, mit ammoniakalischer Silberlösung und mit Kupferchlorürlösung: **Phenylacetylensilber** $C_6H_5.C:CAg$, weiss (B. **25**, 1096), **Phenylacetylenkupfer** $(C_6H_5.C:C)_2Cu$, hellgelb. Das **Phenylacetylennatrium** $C_6H_5.C:CNa$ entsteht durch Einwirkung von Natrium auf eine aetherische Lösung von Phenylacetylen; es condensirt sich mit Aldehyden zu Phenylacetylenalkoholen (S. 351), mit Ameisenester zu Phenylacetylenaldehyd (S. 353), mit homologen Säureestern oder Chloriden zu Phenylacetylenketonen (S. 353) mit Chlorkohlensäureester zu: Phenylpropiolsäureester, mit $CO_2$ zu: Phenylpropiolsäure (S. 3..). Mit wasserhaltiger Schwefelsäure behandelt, geht das Phenylacetylen in Acetophenon, durch Kochen mit Essigsäure und Zinkstaub in Styrol (B. **22**, 1184) über.

**Phenylchloracetylen** $C_6H_5C:CCl$, $Kp._{14}$ 74°. **Phenylbromacetylen** $C_6H_5C:CBr$, $Kp._{15}$ 96°. **Phenyljodacetylen** $C_6H_5C:CJ$, $Kp._{22}$ 136° werden durch Schwefelsäure in die entsprechenden Phenacylhaloïde (S. 316) übergeführt (B. **26**, R. 20; A. **308**, 292). Verschiedene Arylchloracetylene entstehen aus den entsprechenden $\alpha\beta$-Dichlorstyrolen mit alkoh. Kali, während mit metallischem Natrium Arylacetylene gebildet werden (B. **33**, 2654, 3...).

o- und p-**Nitrophenylacetylen** $NO_2C_6H_4C:CH$, F. 81° und 152° entstehen aus o- und p-Nitrophenylpropiolsäure beim Kochen mit Wasser. o-**Amidophenylacetylen** $NH_2.C_6H_4C:CH$ bildet ein nach Indigoküpe riechendes Oel. Es entsteht aus o-Amidophenylpropiolsäure und durch Reduction von o-Nitrophenylacetylen mit Zinkstaub und Ammoniak oder mit Eisenvitriol und Kalilauge.

**Phenylmethylacetylen**, *Phenylallylen* $C_6H_5.C:C.CH_3$, Kp. 185° entsteht aus Phenylbrompropylen mit alkoholischer Kalilauge, sowie aus Phenylacetylen, Jodmethyl und Aetzkali (B. **21**, 276; A. **310**, 333). **Phenylaethylacetylen**, Kp. 201°, aus Phenylacetylennatrium und Jodaethyl, sowie aus Phenyljodacetylen und Zinkaethyl.

**Ic. Diolefinbenzole.** A. p-**Divinylbenzol** $C_6H_4(CH:CH_2)_2$, ... riecht ähnlich wie Petroleum. Es entsteht aus p-Di-$\alpha$-bromaethylbenzol durch Erhitzen mit Chinolin (B. **27**, 2528).

B. **Phenylbutadiën** $C_6H_5CH:CH.CH:CH_2$, $Kp._{18}$ 95°, polymerisirt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck; es entsteht aus Cinnamylidenmalonsäure oder -essigsäure (S. 367) durch $CO_2$-Abspaltung, ferner aus dem Chlorid des Styrylmethylcarbinols (S. 350) $C_6H_5CH:CH.CHCl.CH_3$ durch Kochen mit Pyridin. Das Phenylbutadien gibt mit $Br_2$ ein 1,4-Dibromid $C_6H_5CHBrCH:CH.CH_2Br$, F. 94°, und mit 2 $Br_2$ Tetrabromide $C_6H_5CHBrCHBr.CHBrCH_2Br$. Das Dibromid setzt sich mit Zinkmethyl und -aethyl zu Dimethyl- und Diaethylbutenylbenzol $C_6H_5CH(Alk)CH:CHCH_2(Alk)$ um. Ein isomeres Phenylbutadiën nebst dessen Polymerisationsproduct entsteht aus Cinnamenylacrylsäure (Cinnamylidenessigsäure) durch Erhitzen mit Baryumhydroxyd (B. **35**, 2649, 2696; **36**, 1404).

**Phenylmethylbutadiën** $C_6H_5CH:CH.C(CH_3):CH_2$, $Kp._{32}$ 124°, und **Phenylmethylpentadiën** $C_6H_5CH:CH\ C(CH_3):CHCH_3$, $Kp._{21}$ 133°, aus Benzalaceton mit Magnesiummethyl und -aethyljodid nach Methode 2 (S. 343) (B. **35**, 2651).

## II a. Olefinphenole.

Verschiedene Vertreter dieser Körperklasse kommen im Pflanzenreich vor: Chavicol, Chavibetol, Estragol, Ane-

thol, Eugenol, Safrol, Asaron, Apiol u. a. m., sämmtlich phenolartige Abkömmlinge des *Allyl-* und des *Isoallyl-* oder *Propenylbenzols*. *Allyl*haltige Fettkörper, die sich im Pflanzenreich finden, lernten wir früher im Senföl und im Knoblauchöl (s. Bd. I) kennen.

A. **Olefinmonoxybenzole.** m-Vinylphenol $CH_2:CH.C_6H_4.OH$, Kp.$_{16}$ 115°, entsteht aus m-Amidostyrol (S. 345). o-, m- und p-Vinylanisol $CH_2:CH.C_6H_4.OCH_3$, Kp.$_{11}$ 83°, Kp.$_{14}$ 90°, Kp.$_{13}$ 91°, leicht polymerisirbare Oele, sind aus den entsprechenden Methoxyacetophenonen nach Methode 1 (S. 343), das o- und p-Derivat auch aus den Methoxyzimmtsäuren gewonnen worden (B. **11**, 515; **36**, 3587). o-**Oxy-ω-chlorstyrol** $HO[2]C_6H_4CH:CHCl$, F. 54°, aus o-Amido-ω-chlorstyrol, gibt mit Kalilauge: Cumaron (s. d.). o-**Thio-ω-chlorstyrol** $HS.C_6H_4.CH:CHCl$ s. Benzothiophen.

**Allyl-** und **Propenylphenole.** Als gemeinsame Eigenschaft der hierher gehörigen Allylphenole ist die Umlagerung hervorzuheben, die sie durch heisse alkoholische Kalilauge in die isomeren Propenylverbindungen erfahren:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Methylchavicol . . | $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH:CH_2$ | → | $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH_3$ | Anethol |
| Methyleugenol . . | $(CH_3O)_2C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$ | → | $(CH_3O)_2C_6H_3.CH:CH.CH_3$ | Methylisoeugenol |
| Safrol . . . | $(CH_2O_2)C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$ | → | $(CH_2O_2)C_6H_3.CH:CH.CH_3$ | Isosafrol |
| Apiol . . . | $\left.\begin{matrix}(CH_3O)_2\\(CH_2O_2)\end{matrix}\right\}C_6H.CH_2.CH:CH_2$ | → | $\left.\begin{matrix}(CH_3O)_2\\(CH_2O_2)\end{matrix}\right\}C_6H.CH:CH.CH_3$ | Isoapiol. |

Die Propenylderivate unterscheiden sich von den Allylderivaten durch höhere specifische Gewichte, höhere Schmelzpunkte und stärkere Lichtbrechung (B. **22**, 2747; **23**, 862). Mit salpetriger Säure in Eisessig behandelt, gehen die Propenylverbindungen in *Diisonitrososuperoxyde*, Abkömmlinge von α-Diketonen, über (s. Anethol). Durch Behandlung mit 2 Mol. Natriummethylat werden die Dibromide aus den Propenylverbindungen im Gegensatz zu den Allyldibromiden zumeist in Ketone, z. B. das Anetholdibromid in *Anisoylaethylketon* umgewandelt (C. 1897 II, 1182; 1899 II, 1117; B. **36**, 204; C. 1903 I, 969); durch Natrium und Alkohol werden die Propenylverbindungen leicht, die Allylkörper nicht reducirt (B. **32**, 1436). Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat liefern die Allyl- und Propenylphenole: *Phenolglycole* (S. 315) und *Phenolglyoxylsäuren* (S. 329). Durch Mercuriacetat werden die Propenylverbindungen zu Glycolen oxydirt unter Abscheidung von Mercuroacetat, die Allylkörper bilden lediglich Additionsproducte (B. **36**, 3577). Die Propenylverbindungen liefern bei der Oxydation mit Jod und HgO unter Wanderung des aromatischen Restes (C. 1902 II, 361) Aldehyde: das Anethol den *Methoxyhydratropasäurealdehyd* $CH_3OC_6H_4CH(CH_3)CHO$ (C. 1900 II, 260, 328, 476).

**Chavicol,** p-*Allylphenol* $CH_2:CH.CH_2[4]C_6H_4OH$, Kp. 237°, findet sich im aetherischen Betelöl aus den Blättern von *Chavica Betle*. Die wässrige Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid blau gefärbt; **Methyl-** und **Aethylchavicol,** Kp. 226° und 232° (B. **23**, 862). Isomer mit Methylchavicol ist das im Estragonöl und anderen aetherichen Oelen (B. **27**, R. 46; C. 1899 I, 1196) vorkommende: **Estragol,** Kp. 215° (vgl. B. **29**, 344); beide Körper gehen beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Anethol über. Die Ursache der Isomerie zwischen Methylchavicol und Estragol ist noch nicht aufgehellt.

p-**Anol,** p-*Propenylphenol* $CH_3CH:CH[4]C_6H_4OH$, F. 92°, wird aus Anethol durch Erhitzen mit Aetzalkali erhalten (A. Suppl. **8**, 88).

**Anethol**, p-*Propenylanisol* $CH_3.CH:CH[4]C_6H_4OCH_3$, F. 22°, Kp. [illegible] (C. 1900 I, 903), findet sich im Anisöl, aus dem Samen von *Pimpinella An*[illegible] im Sternanisöl, aus dem Samen von *Illicium anisatum*, im Fenchelöl, aus [illegible] Früchten von *Anethum Foeniculum*, und im Estragonöl. Es entsteht aus [illegible] Estragol und Methylchavicol (s. o.). Synthetisch wurde das Anethol [illegible] β-p-Methoxyphenylmethacrylsäure erhalten und dadurch seine Constitution [illegible] p-Propenylanisol bewiesen (B. **10**, 1604) Durch Oxydation mit Chrom[illegible] geht es in Anissäure (S. 286) und Essigsäure, mit verdünnter Salpetersäure [illegible] Anisaldehyd (S. 277), mit Kaliumpermanganat in Methoxyphenylglyox[illegible] (S. 331), mit Mercuriacetat in Anisylpropylenglycol (B. **35**, 2997), mit Jod [illegible] Quecksilberoxyd in Methoxyhydratropasäurealdehyd (S. 347) über. Siehe auch Diisonitrosoanetholhyperoxyd S. 319. o- und m-**Propenylanisol** Kp. 222° und [illegible] (B. **29**, R. 644; **36**, 1188). p-**Isopropenylanisol** $CH_3O[4]C_6H_4C(CH_3):CH_2$, F. [illegible] Kp. 222°, aus Anissäureester mit $JMgCH_3$ (C. 1901 I, 831).

B. **Olefindioxybenzole.** Fast ausschliesslich sind Olefin-[illegible] benzole bekannt, meist in Form ihrer Aether in Pflanzen vorkommend [illegible] aus Pflanzensäuren durch Spaltung erhalten.

**Hesperetol**, *Vinyl-3,4-guajacol* $\left.\begin{matrix}HO[3]\\CH_3O[4]\end{matrix}\right\}C_6H_3.CH:CH_2$, F. 57°, entsteht durch trockene Destillation von isoferulasaurem Calcium (S. 364) (B. **14** [illegible]

**Vinyl-3,4-brenzcatechinmethylenaether** $CH_2{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\}C_6H_3CH:CH_2$, Kp. [illegible] 108°, aus Piperonal und Magnesiummethyljodid (B. **36**, 3595).

**Allyl-3,4-brenzcatechin** ist in freiem Zustande noch nicht bekannt, aber seine drei Methylaether und sein Methylenaether sind in aetherischen Oelen gefunden worden.

**Eugenol,** *Allyl-4,3-guajacol*, *Eugensäure*, *Nelkensäure* $\left.\begin{matrix}HO[4]\\CH_3O[3]\end{matrix}\right\}C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$, ein aromatisch riechendes Oel, Kp. 247°, wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Es findet sich im Nelkenöl von *Eugenia caryophyllata*, im Pimentöl von *Eugenia pimenta*, im Lorbeerblätteröl u. a. m. Eugenol entsteht aus Coniferylalkohol (S. 351) mit Natriumamalgam (B. **9**, 41[illegible]). Durch Chamäleon wird es zu Vanillin und Vanillinsäure oxydirt, beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Essigsäure und Protocatechusäure (S. 288). Ab-kömmlinge des Eugenols s. B. **27**, 2455; **28**, 2082.

**Chavibetol,** *Betelphenol*, *Allyl-3,4-guajacol* $\left.\begin{matrix}HO[3]\\CH_3O[4]\end{matrix}\right\}C_6H_3.CH_2CH:CH_2$, Kp. 254°, findet sich im aetherischen Oel der Blätter von *Piper Betle* (J. pr. Ch. [2] **39**, 349; B. **23**, 862).

**Eugenolmethylaether,** *Allyl-3,4-veratrol* $(CH_3O)_2[3,4]C_6H_3.CH_2CH:CH_2$, Kp. 244°, findet sich im Paracotoöl (A. **271**, 304), im aetherischen Oel von *Asarum europaeum* (B. **21**, 1060) und im *Bayeöl*; synthetisch ist es aus Brenz-catechindimethylaether, Allyljodid und Zinkstaub gewonnen worden (B. **3**[illegible] R. 1055). Mit Chromsäure oxydirt geht es in Dimethylaetherprotocatechusäure oder Veratrumsäure (S. 290), mit alkoholischem Kali erhitzt in Isoeugenol-methylaether über. Es entsteht auch aus Eugenolnatrium und aus Chavibetol-kalium mit Jodmethyl (J. pr. Ch. [2] **39**, 353).

**Safrol, Shikimol,** *Allyl-3,4-brenzcatechinmethylenaether* $CH_2{<}\begin{matrix}O[3]\\O[4]\end{matrix}\}C_6H_3CH_2.CH:CH_2$, F. 8°, Kp. 232°, findet sich in den Oelen von *Sassafras officinale* und *Illicium religiosum* oder *Shikimino-Ki*. Durch [illegible]

dation mit Kaliumpermanganat geht es in Methylen-p,m-dioxybenzylglycol (S. 315), Homopiperonylsäure (S. 291) und Piperonoylcarbonsäure (S. 331) über, die weiter zu Piperonal und Piperonylsäure (S. 290) oxydirt werden (B. **24**, 3488; **28**, 2088). **Nitrosite** s. B. **28**, R. 1004.

**Propenyl-3,4-brenzcatechin**, isomer mit Allyl-3,4-brenzcatechin, ist in freiem Zustand ebenfalls nicht bekannt. Von ihm leiten sich die mit den vorher beschriebenen Allylbrenzcatechinaethern isomeren Propenylbrenzcatechinaether: Isoeugenol, Isoeugenolmethylaether und Isosafrol ab.

**Isoeugenol** $\left.\begin{matrix}HO[4]\\CH_3O[3]\end{matrix}\right\}C_6H_3CH{:}CH.CH_3$, Kp. 260⁰, entsteht aus Homoferulasäure (S. 364) durch Destillation mit Kalk und durch Erhitzen von Eugenol mit Kali oder Natriumalkoholat in Amylalkohol (B. **27**, 2580; C. 1897 I, 384).

**Isoeugenolmethylaether**, *Propenyl-3,4-veratrol*, Kp. 263⁰, entsteht aus Eugenolmethylaether durch Erhitzen mit alkoholischem Kali (B. **23**, 1165). Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht er in Veratroylcarbonsäure (S. 331) und Veratrumsäure über (B. **24**, 2877), bei vorsichtiger Oxydation in ein bei 88⁰ schmelzendes Glycol (S. 315) (B. **36**, 3582).

**Isosafrol** $CH_2{<}\left.\begin{matrix}O[3]\\O[4]\end{matrix}\right\}C_6H_3CH{:}CH.CH_3$, Kp. 249⁰, entsteht beim Erwärmen von Safrol mit alkoholischer Kalilauge, oder mit trockenem Natriumaethylat. Mit $MnO_4K$ oder Mercuriacetat wird es zu einem bei 101⁰ schmelzenden Glycol (S. 315) (B. **36**, 3580) und zu Piperonoylcarbonsäure oxydirt (S. 331). Mit Chromsäure gibt Isosafrol Piperonal, künstliches Heliotropin (S. 279), aus dem es andrerseits durch Condensation mit Propionsäure und $CO_2$-Abspaltung aus der zunächst gebildeten Methylenhomokaffeesäure (S. 364) zurückgewonnen werden kann (B. **29**, R. 382). Durch Reduction mit Natrium und Alkohol geht es in Dihydrosafrol und m-Propylphenol über (B. **23**, 1160).

C. **Olefintrioxybenzole.** **Asaron**, *Propenyl-2,4,5-trimethoxybenzol* $(CH_3O)_3[2,4,5]C_6H_2CH{:}CH.CH_3$, F. 67⁰, Kp. 296⁰, scheidet sich aus dem aetherischen Oele der Wurzel von *Asarum europaeum*, ferner auch aus dem *Calmusöl* (B. **35**, 3190) ab, in dem es neben Terpenen und Eugenol enthalten ist und wird synthetisch aus Asarylaldehyd (S. 280), Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat erhalten (B. **32**, 289). Durch Oxydation mit Chamäleon bildet es einen Trimethoxybenzaldehyd und eine Trimethoxybenzoësäure (S. 293), den Asarylaldehyd und die Asaronsäure, welche mit Kalk destillirt in $CO_2$ und Oxyhydrochinontrimethylaether (S. 199) zerfällt (B. **23**, 2294).

**Myristicin**, *Allyl-3,4,5-trioxybenzolmethylmethylenaether* $\left.\begin{matrix}(CH_2O_2)\\(CH_3O)\end{matrix}\right\}C_6H_2CH_2CH{:}CH_2$, Oel, $Kp._{15}$ 149⁰, wird aus den hochkochenden Antheilen des *Muskatnuss-* und *Macisöls*, sowie auch neben Apiol aus französischen Petersiliensamen (B. **36**, 3451) erhalten; durch alkoh. Kali wird es in die *Propenyl*verbindung, **Isomyristicin**, F. 45⁰, umgelagert, das durch Oxydation mit Permanganat ein Methylenmethylpyrogallolaldehyd und Methylenmethylgallussäure liefert (B. **36**, 3446).

D. **Olefintetraoxybenzole.** **Apiol**, *Allylapionoldimethylmethylenaether* $(CH_3O)_2[2,5](CH_2O_2)[3,4]C_6H.CH_2.CH{:}CH_2$, F. 30⁰, Kp. 294⁰, findet sich im Petersiliensamen von *Petroselinum sativum*. Durch Oxydation mit $MnO_4K$ bildet es Aether eines Tetraoxybenzaldehydes und einer Tetraoxybenzoësäure. Siehe auch *Apionol* (S. 199). Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es in das isomere Propenylderivat, das **Isapiol**, F. 56⁰, Kp. 304⁰, umgewandelt

(B. **25**, R. 908; **36**, 1714). Ein nur durch die relative Stellung der ...thylen- und Methylgruppen verschiedenes, dem Petersilien-Apiol isomeres Apiol, $Kp._{11}$ 162⁰, findet sich im Dillöl von *Anethum graveolens* (B. **29**, 1...

**IIb. Acetylenanisol** $CH{:}CC_6H_4OCH_3$, $Kp._{11}$ 85—88⁰, aus α,β-Di...p-methoxystyrol mit Natrium (B. **36**, 915). **Acetylenphenetol** $CH{:}C.C_6H_4OC_2...$ (A. **269**, 13).

## III. Phenylolefinalkohole mit ihren Oxydationsproducten

Die Chemie der Phenylolefinalkohole, Phenylolefinaldehyde und Phenylolefinketone ist noch wenig entwickelt. Im unmittelbaren Anschluss an die wichtigsten Vertreter dieser Körperklassen werden die phenolartigen Abkömmlinge derselben abgehandelt. Eine ins Einzelne gehende Gliederung des Stoffes in Polyalkohole und ihre Oxydationsproducte, wie sie bei den einkernigen Benzolderivaten mit sauerstoffhaltigen Seitenketten durchgeführt wurde, ist für die einkernigen Benzolderivate mit ungesättigten sauerstoffhaltigen Seitenketten noch nicht angängig, weil zur Zeit für viele theoretisch ableitbare Klassen von Verbindungen noch keine Vertreter dargestellt wurden. Die hierher gehörigen Körper werden daher an geeigneter Stelle den einfachen Phenylolefinalkoholen und ihren Oxydationsproducten angereiht.

**1a. Phenylolefinalkohole.** Die beiden theoretisch denkbaren Phenylvinylalkohole sind nicht bekannt und wahrscheinlich nicht existenzfähig. Die α-Halogenstyrole gehen beim Ersatz von Halogen durch Hydroxyl in Acetophenon, die β-Halogenstyrole in Phenylaethylaldehyd über:

α-Chlorstyrol $C_6H_5.CCl{:}CH_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5.CO.CH_3$ Acetophenon
ω-Bromstyrol $C_6H_5.CH{:}CHBr \longrightarrow C_6H_5.CH_2CHO$ Phenylaethylaldehyd.

Dagegen sind die entsprechenden Aether dargestellt worden:

β-Phenylvinylmethylaether, Kp. 210—213⁰, und **β-Phenylvinylaethylaether** $C_6H_5.CH{:}CH.OC_2H_5$, $Kp._{24}$ 115⁰, aus ω-Chlorstyrol (S. **344**), sowie aus Phenylacetylen durch Erhitzen mit Natriumalkoholat (A. **308**, 270; C. 1904 I, 720). **α-Phenylvinylmethylaether** $C_6H_5C(OCH_3){:}CH_2$, Kp. 197⁰, aus β-Methoxyzimmtsäure (S. 369); **α-Phenylvinylaethylaether** $C_6H_5C(OC_2H_5){:}CH_2$, Kp. 209⁰, wird auch aus Acetophenonacetal (S. 232) durch Alkoholabspaltung beim Erhitzen gewonnen und wird durch Erhitzen unter Druck in das isomere Phenylaethylketon (S. 231) umlagert (B. **29**, 2931). Durch Verseifung werden diese Aether in Phenylacetaldehyd bez. Acetophenon umgewandelt (C. 1904 I, 719).

**Styron, Zimmtalkohol**, γ-*Phenylallylalkohol* $C_6H_5.CH{:}CH.CH_2OH$, F. 33⁰, Kp. 250⁰, findet sich in Form seines Zimmtsäureesters im flüssigen *Storax*, dem Saft des im südwestlichen Kleinasien vorkommenden Baumes *Liquidambar orientalis*. Durch Oxydation geht er in Zimmtaldehyd, Zimmtsäure und Benzoësäure über; s. auch Stycerin (S. 315). **Styrylamin** $C_6H_5.CH{:}CH.CH_2NH_2$, Kp. 236⁰ (B. **26**, 1858).

**Styrylmethylcarbinol**, γ-*Phenyl-α-methylallylalkohol* $C_6H_5.CH{:}CHCH(CH_3)OH$, $Kp_{21}$ 144⁰, aus Zimmtaldehyd mit Magnesiummethyljodid (B. **35**, 2649, 31..).

**1b. Oxyphenylolefinalkohole.** Oxyphenylvinylalkohole sind nicht bekannt, wohl aber kennt man das innere Anhydrid, den cyclischen Aether:

des o-Oxyphenylvinylalkohols, das Cumaron $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:CH \\ [2]O\text{——}\end{cases}$, das später bei den heterocyclischen Verbindungen besprochen wird.

**Glyco-o-cumaralkohol** $C_6H_{11}O_5.O\,C_6H_4.CH:CH.CH_2OH$, F. 115°, aus Glyco-o-cumaraldehyd (S. 352). **Sec. Methyl-o-cumaralkohol** $HO.C_6H_4.CH:CH.CH(OH)CH_3$, F. 47°, s. Methyl-o-cumarketon (S. 353). **Tert. Dimethyl- und Diaethyl-o-cumaralkoholanhydrid** $C_6H_4\begin{cases}CH:CH \\ O\text{—}\dot{C}(Alk)_2\end{cases}$, $Kp._{11}$ 93° und $Kp._{15}$ 127°, aus Cumarin (S. 362) mit Magnesiummethyl- und -aethyljodid (B. **37**, 494).

**Coniferylalkohol**, m-*Methoxy*-p-*oxystyron* $\left.\begin{matrix}HO[4] \\ CH_3O[3]\end{matrix}\right\}C_6H_3.CH:CH.CH_2OH$, F. 73°, entsteht aus Coniferin (s. d.), das mit Emulsin in Glycose und Coniferylalkohol zerfällt. Er liefert bei der Oxydation Vanillin (S. 278), bei der Reduction Eugenol (S. 348).

**Cubebin** $CH_2\!<\!\begin{matrix}O[4] \\ O[3]\end{matrix}\!\Big\}C_6H_3.CH:CH.CH_2OH$, F. 125°, findet sich in den Cubeben, den Früchten von *Piper cubeba*.

**1 c. Phenylacetylenalkohole** entstehen durch Condensation von Phenylacetylennatrium in aetherischer Suspension mit Trioxymethylen und den homologen Aldehyden: **Phenylacetylenalkohol** $C_6H_5C\!:\!CCH_2OH$, $Kp._{16}$ 139°, **Phenylacetylenmethylcarbinol** $C_6H_5C\!:\!C.CH(OH)CH_3$, $Kp._{29}$149°, **Oenanthylidenphenylcarbinol** $CH_3[CH_2]_4C\!:\!CCH(OH)C_6H_5$, $Kp._{16}$ 181°, aus Oenanthylidennatrium mit Benzaldehyd (C. 1901 II, 25; 1902 I, 619, 1319).

**2 a. Phenylolefinaldehyde. Zimmtaldehyd**, *β-Phenylacroleïn* $C_6H_5.CH:CH.CHO$, Kp. 247°, bildet den Hauptbestandtheil des Zimmtöls von *Persea Cinnamomum* und des Cassiaöls von *Persea Cassia*, denen man ihn mit saurem schwefligsaurem Natrium entzieht, wobei zunächst die Doppelverbindung $C_6H_5.CH:CH.CH(OH)SO_3K$ und mit einem zweiten Molekül Monokaliumsulfit das schwer lösliche sulfozimmtaldehydschwefligsaure Kalium $C_6H_5.CH(SO_3K).CH_2.CH(OH)SO_3K + 2H_2O$ entsteht (B. **24**, 1805; **31**, 3301). Der Aldehyd bildet sich durch Oxydation von Zimmtalkohol, durch trockene Destillation eines Gemenges der Kalksalze von Zimmtsäure und Ameisensäure, durch Einwirkung von Salzsäuregas oder Natronlauge (B. **17**, 2117) oder Natriumaethylat (B. **20**, 657) auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Acetaldehyd. Dimethylacetal $Kp._{11}$ 126° (B. **31**, 1990). Diacetat, F. 85° (A. **306**, 253).

Der Zimmtaldehyd ist ein aromatisch riechendes, mit Wasserdampf flüchtiges Oel. An der Luft oxydirt er sich zu Zimmtsäure. Er addirt Chlor und Brom, die Dihalogenadditionsproducte gehen leicht in **α-Monochlor-** und **α-Monobromzimmtaldeyhd** $C_6H_5.CH:CX.CHO$, F. 35° und 72°, über (B. **24**, 246). **Zimmtaldehydchlorid** $C_6H_5CH:CH.CHCl_2$, F. 54°, $Kp._{30}$ 143°, verhält sich wie ein Säurechlorid, verbindet sich aber mit Chlor zu dem wasserbeständigen Phenyltetrachlorpropan $C_6H_5CHCl.CHCl.CHCl_2$ (C. 1903 I, 457, 1344).

**α- und β-Trithiozimmtaldehyd**, F. 167° und 213° (B. **24**, 1452).

**Hydrocinnamid** $N_2(CH.CH:CH.C_6H_5)_3 + \frac{1}{2}H_2O$, F. 106°, wasserfrei 131° (C. 1898 I, 181). **Zimmtaldehydphenylhydrazon**, F. 168°. Synoxim, F. 138,5°; Antioxim, F. 64°, geht mit Salzsäuregas in aetherischer Lösung in das Synoxim über (B. **27**, 3428). Letzteres gibt mit $P_2O_5$ erhitzt Isochinolin (s. d.) (B. **27**, 2795). Durch Einwirkung nitroser Gase auf Zimmtaldehyd entsteht als Hauptproduct *Phenylnitroisoxazol* $\overline{O.N:C(C_6H_5.(C(NO_2):CH}$ (A. **328**, 196)

o-, m- und p-**Nitrozimmtaldehyd**, F. 127°, 116°, 141°, entstehen aus den Nitrophenylmilchsäurealdehyden (S. 316) (B. **18**, 2335).

**α-Methylzimmtaldehyd** $C_6H_5.CH:C(CH_3)CHO$ (B. **19**. 526, 124...
**γ-Benzylcrotonaldehyd** [*Phenpentenal*] $C_6H_5CH_2CH_2CH:CHCHO$. Kp... 139⁰, aus Hydrozimmtaldehyd mit Acetaldehyd (B. **31**, 1993).

**2b. Oxyphenylolefinaldehyde.** o-**Cumaraldehyd**, o-*Oxyzimmtaldehyd* $HO[2]C_6H_4.CH:CH.CHO$, F. 133⁰, entsteht mit Emulsin aus **Glyco-o-cumaraldehyd** $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4CH:CH.CHO$, F. 199⁰, dem Condensationsproduct ... Helicin (s. d.) und Acetaldehyd (B. **20**, 1931). Der Cumaraldehyd findet sich als Methylaether im Cassiaöl (B. **28**, R. 386). m- und p-**Oxyzimmtaldehyd-essigsäure** $CO_2H.CH_2O.C_6H_4$ CH:CH.CHO (B. **19**, 3049).

**Piperonylacroleïn**$(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH:CH.CHO$, F. 70⁰, aus Piperonal ... Acetaldehyd und Natronlauge (B. **27**, 2958); s. Piperinsäure.

**3. Phenyldiolefinaldehyde.** o-**Nitrocinnamylidenacetaldehyd** $NO_2$... $C_6H_4.CH:CH.CH:CH.CHO$, F. 153⁰ (B. **17**, 2026).

**4a. Phenylolefinketone.** Phenylolefinketone werden leicht gewonnen durch Condensation aromatischer Aldehyde mit Fettketonen, welche neben der CO-Gruppe $CH_3$- oder $CH_2R$-Gruppe enthalten; aus gemischten Ketonen erhält man dabei im Allgemeinen bei Anwendung von Natronlauge als Condensationsmittel Phenylolefinketone normaler C-Kette, mit HCl dagegen solche von verzweigter Kette (vgl. B. **35**, 3088, 3549). Ueberschuss von Benzaldehyd liefert Dibenzylidenketone:

$C_6H_5CH:CHCOCH_3 \longleftarrow CH_3COCH_3 \longrightarrow C_6H_5CH:CHCOCH:CHC_6H_5$

**Benzalaceton**, *Benzylidenaceton*, *Styrylmethylketon* $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$, F. 41⁰, Kp. 262⁰, entsteht durch Destillation von zimmt- und essigsaurem Kalk und durch Condensation von Benzaldehyd und Aceton mit verdünnter Natronlauge (A. **223**, 139).

In Schwefelsäure löst es sich mit orangerother Farbe. Mit Mercaptan vereinigt es sich zu Mercaptolen, die noch ein drittes Mol. Mercaptan an die Olefinbindung addiren: $C_6H_5CH(SR)CH_2C(SR)_2CH_3$ (B. **35**, 804). Benzalacetonphenylhydrazon, F. 156⁰, lagert sich leicht in 1,6-*Diphenyl-3-methylpyrazolin* um (B. **20**, 1099). Oxim, F. 115⁰ (B. **20**, 923). Beim Kochen mit Natriumhypochlorit wird Benzalaceton in Chloroform und Zimmtsäure gespalten. Bei der Reduction bildet sich neben Benzylaceton durch Vereinigung zweier Mol. des Olefinketons: *Diphenyloctadion*; ähnlich verhalten sich anscheinend die Homologen des Benzalacetons bei der Reduction (B. **35**, 968, 3089). Das Benzalacetoxim wird durch Na und Alkohol zu 1-Phenyl-3-aminobutan $C_6H_5CH_2CH_2CH(NH_2)CH_3$, durch Zinkstaub und Eisessig nur bis zum 1-Phenyl-3-aminobuten $C_6H_5CH:CHCH(NH_2)CH_3$ reducirt (B. **36**, 2997); letzteres wird durch Ozon in Benzaldehyd und α-Amidopropionaldehyd gespalten (B. **37**, 615).

Beim Nitriren liefert Benzalaceton: o- und p-**Nitrobenzalaceton**, F. ... und 110⁰ (S. 317). Das o-Nitrobenzalaceton geht leicht in Indigo (s. d.) über. Durch Reduction bildet es unter Wasserabspaltung α-Methylchinolin (s. d.).

*α*- und γ-**Benzylidenmethylaethylketon** $C_6H_5CH:CHCOC_2H_5$, F. ..., $Kp._{12}$ 142⁰, und $C_6H_5CH:C(CH_3)COCH_3$, F. 38⁰, $Kp._{12}$ 127—130⁰, ... und γ-**Benzylidenmethylpropylketon** $C_6H_5CH:CHCOC_3H_7$, $Kp._{20}$ 155⁰, $C_6H_5CH:C(C_2H_5)COCH_3$, $Kp._{18}$ 120—130⁰, aus Benzaldehyd und Methylaethyl- bez. Methylpropylketon mittelst Natronlauge bez. HCl. — Aus Benzaldehyd und Phenoxyaceton entsteht dagegen sowohl mit Natronlauge als mit HCl ...

**α-Benzylidenphenoxyaceton** $C_6H_5CH:C(OC_6H_5)COCH_3$, F. 102°, welches durch Alkalihypochlorit zu α-Phenoxyzimmtsäure (S. 369) abgebaut wird (B. **35**, 3549).

**Cuminalaceton** (A. **223**, 147). **Allylacetophenon** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH:CH_2$, Kp. 236°, aus Allylbenzoylessigsäure (B. **16**, 2132).

**Benzalpinakolin** $C_6H_5CH:CH.COC(CH_3)_3$, F. 41°, Kp.$_{25}$ 154°, aus Benzaldehyd und Pinakolin; addirt Malonsäureester unter Bildung einer δ-Ketonsäure (B. **30**, 2268).

**4b. Oxyphenylolefinketone.** **o-Oxybenzalaceton**, *Methyl-o-cumarketon* $HO.C_6H_4CH:CH.COCH_3$, F. 139°. aus Salicylaldehyd und Aceton, sowie mit Emulsin aus **Glucomethyl-o-cumarketon** $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4CH:CH.COCH_3$, F. 192°, dem Product der Condensation von Helicin (s. d.) mit Aceton (B. **24**, 3180). **p-Oxybenzalaceton**, F. 103°, aus p-Oxybenzaldehyd, Aceton und HCl neben dem als Hauptproduct auftretenden $p_2$-Dioxydibenzalaceton (B. **36**, 134); o-, m- und **p-Oxybenzalaceton-o-essigsäure**, F. 108°, 122° und 177° (B. **19**, 3056). **Piperonylidenaceton** $CH_2O_2C_6H_3CH:CHCOCH_3$, F. 96° (B. **28**, R. 1009).

**5. Phenylacetylenaldehyde: Phenylpropargylaldehyd** $C_6H_5C:CCHO$, Kp.$_{28}$ 128°, aus Phenylacetylennatrium mit Ameisenester in Aether (C. **1903** II, 569) oder besser aus seinem Acetal, das leicht aus α-Bromzimmtaldehydacetal (S. 351) erhalten wird, durch Behandeln mit verd. Mineralsäuren gewonnen, wird durch wässrige Alkalien schon in der Kälte in Phenylacetylen und Ameisensäure gespalten; sein Oxim $C_6H_5C:C.CH:NOH$, F. 108°, wird durch wässriges Alkali zu *Phenylisoxazol*, durch Natriumaethylat weiter zu ω-Cyanacetophenon $C_6H_5CH_2.CO.CN$ (S. 334) isomerisirt (B. **36**, 3670).

**6. Phenylacetylenketone** werden synthetisch aus Phenylacetylennatrium mit Säure-estern, -chloriden oder -anhydriden gewonnen (C. **1900** I, 1290; II, 1231; **1902** I, 404). **Acetylphenylacetylen** $C_6H_5C:CCOCH_3$, Kp.$_{22}$ 130°, gibt mit Schwefelsäure: Benzoylaceton (S. 319), wird durch Kalilauge in Phenylacetylen und Essigsäure gespalten. **Butyrylphenylacetylen** $C_3H_7COC:CC_6H_5$, Kp.$_9$ 136°. **Benzoylamylacetylen** $C_6H_5COC:CC_5H_{11}$, Kp.$_{19}$ 178°, aus Oenanthylidennatrium mit Benzoylchlorid, gibt mit verd. Schwefelsäure Benzoylcaproylmethan.

**7. Phenyldiolefinketone.** **Cinnamylidenaceton** $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$, F. 68°, wird durch Condensation von Zimmtaldehyd und Aceton erhalten; sein Oxim gibt bei der trockenen Destillation ein Pyridinderivat (B. **29**, 613). **Piperonylenaceton** $(CH_2O_2)C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$, F. 89° (B. **28**, 1193). **Benzalmesityloxyd** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:C(CH_3)_2$, Kp.$_{14}$ 178° (B. **14**, 351).

## 8. Phenylolefincarbonsäuren.

Man hat zwei Klassen von Phenylolefinmonocarbonsäuren zu unterscheiden. Die einen leiten sich von gesättigten Benzolcarbonsäuren dadurch ab, dass Kernwasserstoff durch eine ungesättigte Seitenkette ersetzt ist, wie in der Vinylbenzoësäure. Die anderen sind phenylirte Olefinmonocarbonsäuren.

**A. Phenylolefincarbonsäuren,** deren $CO_2H$ am Kern oder an gesättigter Seitenkette steht:

**o-Vinylbenzoësäure** $CH_2:CH[2]C_6H_4CO_2H$. Im Vinylrest und im Benzolrest gechlorte o-Vinylbenzoësäuren wurden aus gechlorten Hydrinden- und

Naphtochinon-derivaten durch Aufspaltung erhalten (B. **27**, 2761; A. **275**, 347). m-Vinylbenzoësäure, F. 95°, aus m-Amidostyrol (B. **26**, R. 677). o-, m- und p-Isopropenylbenzoësäure $CH_2:C(CH_3).C_6H_4CO_2H$ schmelzen bei 60°, [illegible] und 161° (A. **219**, 270; **248**, 64; **275**, 160).

o-Vinylphenylessigsäure $CH_2:CH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. Im Vinylrest gechlorte Abkömmlinge dieser Säure wurden ebenfalls durch Aufspaltung gechlorter Ketohydronaphtaline erhalten (B. **21**, 3555).

**B. Phenylolefincarbonsäuren,** deren $CO_2H$ in der ungesättigten aliphatischen Seitenkette steht. Die eigentlichen Phenylolefinmonocarbonsäuren lassen sich durch Oxydation entsprechender Alkohole und Aldehyde, sowie auf ähnliche Weise aus den Phenylparaffinmonocarbonsäuren gewinnen, wie die Olefincarbonsäuren aus den Paraffinmonocarbonsäuren oder Fettsäuren (Bd. I). Weit wichtiger aber ist eine kernsynthetische Methode geworden, die in der Einwirkung des Natriumsalzes und des Anhydrides einer Fettsäure auf einen aromatischen Aldehyd besteht: die Perkin'sche Reaction.

Geschichte. Bereits im Jahre 1856 hatte Bertagnini gefunden, dass durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetylchlorid: Zimmtsäure entsteht, 1865 erhielt W. H. Perkin sen. das Cumarin, das Lacton der o-Oxyzimmtsäure (S. 361) synthetisch aus Natriumsalicylaldehyd durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. 1875 gab W. H. Perkin dieser Reaction eine andere Form, indem er auf Salicylaldehyd Natriumacetat und Essigsäureanhydrid einwirken liess. In dieser Form erwies sich die Perkin'sche Reaction ausserordentlich verallgemeinerungsfähig. An dem Ausbau der Perkin'schen Reaction, einer der fruchtbarsten kernsynthetischen Methoden, betheiligten sich in der Folge zahlreiche Chemiker. — Ueber den Verlauf der Reaction wurden von Baeyer und O. R. Jackson, Conrad und Bischoff, Oglialoro, und besonders durch Fittig und seine Schüler Jayne und Slocum Versuche angestellt (A. **215**, 97, 116; **227**, 48):

1. Bei der Condensation aromatischer Aldehyde und Fettsäuren vereinigt sich das mit der Carboxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom mit dem Kohlenstoff der Aldehydogruppe.

2. Es bleibt zunächst noch zweifelhaft, ob die Reaction zwischen dem Aldehyd und dem Na-Salz oder dem Anhydrid der Fettsäure stattfindet. Da bei Anwendung eines Gemisches von Anhydrid und Na-Salz zweier verschiedener Säuren meist je nach den Umständen wechselnd zusammengesetzte Gemische der beiden möglichen Phenylolefincarbonsäuren entstehen; vgl. hierzu B. **34**, 918.

3. Die Condensation verläuft in zwei Phasen: a) Addition von Aldehyd und Säure, nach Art der Aldolbildung, zu einer β-Oxysäure; b) Abspaltung von Wasser aus der β-Oxysäure, wodurch die Olefincarbonsäure entsteht. In manchen Fällen hat sich die Reaction in der ersten Phase festhalten lassen:

$$a)\ C_6H_5.CHO + CH_3CO_2H \longrightarrow C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$$

$$b)\ C_6H_5.CH(OH)CH_2.CO_2H \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5.CH:CH.CO_2H.$$

Eine zweite Methode, Phenylolefincarbonsäuren kernsynthetisch zu bereiten, besteht in der Condensation von aromatischen Aldehyden und Fettsäureestern mittelst Natriumaethylat oder metallischem Natrium (Claisen, B. **23**, 976):

$$C_6H_5.CHO + CH_3CO_2C_2H_5 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5.CH{:}CH.CO_2C_2H_5.$$

**Phenylacrylsäuren.** Der Structurtheorie nach sind zwei Isomere, die α- und die β-Phenylacrylsäure möglich, die auch in der Zimmtsäure und der Atropasäure bekannt sind:

β-Phenylacrylsäure, Zimmtsäure $C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H$; α-Phenylacrylsäure, Atropasäure $C_6H_5.C{\lt}^{CO_2H}_{CH_2}$.

**Zimmtsäure**, β-*Phenylacrylsäure*, *Acidum cinnamylicum*, $C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H$, F. 133°, Kp. 300°, findet sich im Peru- und Tolubalsam, im Storax (s. Styron S. 350), in einigen Benzoëharzen und neben α- und β-Truxillsäure, natürlicher Isozimmtsäure und Allozimmtsäure in den Spaltsäuren der Nebenalkaloïde des Cocaïns.

Bildungsweisen. Sie entsteht 1. durch Oxydation ihres Alkohols und ihres Aldehydes, 2. durch Reduction der Phenylpropiolsäure mit Zinkstaub und Eisessig (B. **22**, 1181), 3. kernsynthetisch aus Benzaldehyd: a) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, b) mit Essigester und Natriumaethylat (s. o.), 4. aus Benzalchlorid durch Erhitzen mit Natriumacetat, eine Reaction, die zur technischen Bereitung der Zimmtsäure dient (B. **15**, 969), 5. durch Erhitzen von Benzalmalonsäure (S. 371), 6. ihr Phenylester durch Erhitzen von Fumarsäurephenylester (S. 176).

Eigenschaften und Verhalten. Die Zimmtsäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in dicken Prismen. Sie löst sich in 3500 Th. Wasser von 17°, leicht in heissem Wasser. Man reinigt sie durch Destillation unter stark vermindertem Druck oder durch Krystallisation aus Petroleumbenzin (A. **188**, 194). Eisenchlorid erzeugt in der Lösung zimmtsaurer Salze einen gelben Niederschlag.

Durch Oxydation mit Salpetersäure oder mit Chromsäure geht sie in Benzaldehyd und Benzoësäure, mit $MnO_4K$ in rac.-Phenylglycerinsäure (S 327) über. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Benzoësäure und Essigsäure. Als ungesättigte Säure addirt sie leicht Wasserstoff, Brom-, Jodwasserstoff, Brom, Chlor und unterchlorige Säure unter Bildung von Hydrozimmtsäure (S. 242), β-Brom-, β-Jodhydrozimmtsäure (S. 326), Phenyl-α,β-dichlor-, -α,β-dibrompropionsäure oder Zimmtsäuredichlorid, Zimmtsäuredibromid und β-Phenyl-α-chlormilchsäure (S. 327).

Abkömmlinge der Zimmtsäure: Methylester F. 33°, Kp. 263°, findet sich in einigen *Alpinia*arten. Aethylester Kp. 271°. Phenylester F. 72°, Kp.$_{15}$ 206°, s. Zimmtsäure. Brenzcatechinester F. 129° (B. **11**, 1220; **18**, 1945; **25**, 3533). Styrylester, *Styracin*, F. 14°. Chlorid F. 35°, Kp.$_{25}$ 154°. Anhydrid F. 130° (B. **27**, 284). Amid F. 141°. Anilid F. 151°. Nitril F. 11°, Kp. 254° (B. **15**, 2544: **27**, R. 262).

**Labile und polymere Modificationen der Zimmtsäure:** Wie bei den β-Alkylacrylsäuren (Bd. I), so sind auch bei den β-Phenylacrylsäuren neben den gewöhnlichen, stabilen, labile oder *Allo*-Formen gefunden worden. Die **Allozimmtsäure,** F. 66⁰, entsteht aus Allo-α- und Allo-β-bromzimmtsäure (s. u.) durch Reduction mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung, sowie auch aus Benzalmalonsäure neben viel gew. Zimmtsäure und findet sich ferner neben letzterer bei den Nebenalkaloïden des Cocaïns; sie bildet ein in Ligroïn schwer lösliches Anilinsalz, F. 83⁰; mit Chlor und Brom liefert sie von dem Zimmtsäuredichlorid und -dibromid verschiedene Additionsproducte: Allozimmtsäuredichlorid und Allozimmtsäuredibromid (S. 328). Durch conc. Schwefelsäure, sowie durch Belichten in Benzollösung unter Zusatz von etwas Jod wird sie in gewöhnliche Zimmtsäure umgewandelt (B. 28, 1446). Ausser der Allozimmtsäure bestehen vielleicht noch andere als Isozimmtsäuren bezeichnete labile Modificationen der Zimmtsäure, deren chemische Individualität aber nicht mit Sicherheit festgestellt ist (B. 36, 176, 900; vgl. B. 36, 2340).

Durch Belichten wird die Zimmtsäure in die polymere sog. α-Truxillsäure $(C_6H_5C_2H_2COOH)_2$ umgewandelt (B. 35, 2908, 4128), welche sich neben β-, γ- und δ-Truxillsäuren auch bei den Nebenalkaloïden des Cocaïns finden; durch Destillation werden die Truxillsäuren wieder in gew. Zimmtsäure gespalten, sie sind wahrscheinlich Diphenyltetramethylendicarbonsäuren (vgl. S. 11).

**In der Seitenkette substituirte Zimmtsäuren.** a) Phenylmonohalogenacrylsäuren. Während die Structurtheorie zwei isomere Phenylmonochloracrylsäuren voraussehen lässt, sind tatsächlich von jeder dieser Structurisomeren zwei Modificationen bekannt. Man pflegt dieselben als α- und β-Chlorzimmtsäure und Allo-α- und Allo-β-chlorzimmtsäure zu unterscheiden (B. 22, R. 741; A. 287, 1).

α-Chlorzimmtsäure $C_6H_5.CH:CCl.CO_2H$, F. 137⁰, entsteht 1. aus Phenyl-α,β-dichlorpropionsäure mit alkoholischem Kali, 2. aus Benzaldehyd, monochloressigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid, 3. aus Phenyl-α-chlormilchsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, 4. aus dem Aldehyd mit $CrO_3$ (B. 24, 249). **Allo-α-chlorzimmtsäure,** F. 111⁰, entsteht neben der α-Chlorzimmtsäure nach Bildungsweise 1.

**β-Chlorzimmtsäure** $C_6H_5.CCl:CH.CO_2H$, F. 132,5⁰, und **Allo-β-chlorzimmtsäure,** F. 142⁰, entstehen durch Addition von Salzsäure an Phenylpropiolsäure.

**α-Bromzimmtsäure** $C_6H_5.CH:CBr.CO_2H$, F. 130⁰, und **Allo-α-bromzimmtsäure,** F. 120⁰ (Glaser's β-Bromzimmtsäure), entstehen aus Phenyl-α,β-dibrompropionsäure mit alkoholischem Kali (vgl. C. 1903 II, 114). Die letztere geht beim Erhitzen in die höher schmelzende α-Bromzimmtsäure über und liefert in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub Allozimmtsäure. Beide geben bei der Oxydation Benzaldehyd.

**β-Bromzimmtsäure** $C_6H_5.CBr:CH.CO_2H$, F. 133⁰, und **Allo-β-bromzimmtsäure,** F. 158,5⁰, entstehen nebeneinander durch Addition von Bromwasserstoff an Phenylpropiolsäure. Die *Allo*säure geht beim Erhitzen in die niedriger schmelzende β-Bromzimmtsäure über und gibt bei der Reduction neben Zimmtsäure *Allo*- und *Iso*(?)-*zimmtsäure*.

**β-Jodzimmtsäure** $C_6H_5CJ:CHCOOH$ wird durch Jodiren von Zimmtsäure in Pyridinlösung erhalten (C. 1899 II. 527).

b) Phenyldihalogenacrylsäuren entstehen durch Addition der Halogene an Phenylpropiolsäure. **Dichlorzimmtsäure** $C_6H_5.CCl:CCl.CO_2H$, F. 120⁰ (B. 25, 2665). α- und β-**Dibromzimmtsäure,** F. 139⁰ und 100⁰ (B. 25, 2665). **Dijodzimmtsäure,** F. 121⁰ (B. 24, 4113).

c. α-**Amidozimmtsäure** $C_6H_5.CH:C(NH_2).CO_2H$ zersetzt sich bei 240° bis 250° bei raschem Erhitzen unter Bildung von Phenylvinylamin. Ihr salzsaures Salz wird durch Erhitzen des Benzoylamidozimmtsäureanhydrids (s. u.) mit Salzsäure auf 120° erhalten. Die Säure selbst lässt sich durch Natriumacetat oder Soda aus dem Chlorhydrat abscheiden. Das Amid einer isomeren (?) α-Amidozimmtsäure, F. 160°, entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenyldibrompropionsäureester oder α-Bromzimmtsäureester (B. **29**, R. 795).

α-**Acetamidozimmtsäure** $C_6H_5.CH:C(NHCOCH_3).CO_2H + 2H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 190° unter Zersetzung. Sie entsteht aus dem Anhydrid mit Natronlauge. α-**Acetamidozimmtsäureanhydrid** $\begin{matrix} & CO \\ C_6H_5CH:\dot{C} & \end{matrix}\!\!>NCOCH_3$ oder $\begin{matrix} CO\text{-}O \\ C_6H_5CH:\dot{C}.N:\dot{C}CH_3 \end{matrix}$, F. 146°, entsteht aus Phenyl-α-amidomilchsäure mit Essigsäureanhydrid und aus Glycocoll, Benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. α-**Benzoylamidozimmtsäureanhydrid**, F. 165°, entsteht durch Condensation von Hippursäure und Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien geht es in die α-**Benzoylamidozimmtsäure** $C_6H_5CH:C(NHCOC_6H_5)COOH$ über, die sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Bildung von Phenylaethylaldehyd zersetzt und durch einen Ueberschuss von Alkali in Benzamid und Phenylbrenztraubensäure (S. 332) gespalten wird (B. **33**, 2036). p-**Oxybenzoylamidozimmtsäureanhydrid**, F. 173°, aus p-Oxybenzaldehyd, Hippursäure etc.; die entsprechende Säure wird durch Natriumamalgam zu Benzoyltyrosin (S. 325) reducirt.

**Im Benzolrest monosubstituirte Zimmtsäuren** sind isomer mit den entsprechenden in der Seitenkette monosubstituirten Zimmtsäureabkömmlingen.

1. Monohalogenzimmtsäuren sind von den drei Nitrozimmtsäuren ausgehend dargestellt worden (B. **16**, 2040; **18**, 961; **25**, 2109).

o-, m-, p-**Chlorzimmtsäure**, F. 200°, 176° und 241°.

o- und m-**Bromzimmtsäure**, F. 212° und 178°.

o-, m-, p-**Jodzimmtsäure**, F. 213°, 181° und 255°.

2. Nitrozimmtsäuren. Durch Eintragen von Zimmtsäure in Salpetersäure, D. 1,5, entstehen neben p-Nitrozimmtsäure 60 pct. o-Nitrozimmtsäure, die sich durch die geringere Löslichkeit des Aethylesters der p-Nitrosäure in Alkohol bequem voneinander trennen lassen. Durch Verseifung der reinen Aethylester mittelst Natriumcarbonat oder verdünnter Schwefelsäure erhält man die reinen Säuren (A. **212**, 122, 150; **221**, 265). Ferner können die drei isomeren Nitrozimmtsäuren aus den drei Mononitrobenzaldehyden (S. 228) mittelst der Perkin'schen Reaction (S. 354) gewonnen werden:

o-, m-, p-**Nitrozimmtsäure**, F. 240°, 197° und 286°.

o-, m-, p-**Nitrozimmtsäureaethylester**, F. 44°, 78°, 138°.

Durch Oxydation gehen die drei Nitrozimmtsäuren in die drei Nitrobenzaldehyde (S. 228) und Nitrobenzoësäuren (S. 260) über.

Durch weiteres Nitriren der o-, m- und p-Nitrozimmtsäuren entstehen Dinitrozimmtsäuren, welche eine $NO_2$-Gruppe in der Seitenkette enthalten (s. u.); o,p-**Dinitrozimmtsäure** $(NO_2)_2[2,4]C_6H_3CH:CHCOOH$, F. 179°, wird aus o,p-Dinitrobenzaldehyd (S. 229) nach der Perkin'schen Reaction erhalten (M. **23**, 534).

Sowohl in der Seitenkette als im Benzolrest substituirte Zimmtsäuren. α,m-**Dinitrozimmtsäure** $NO_2[3]C_6H_4.CH:C(NO_2)CO_2H$, aus

m-Nitrozimmtsäureester mit Salpeterschwefelsäure (A. **229**, 224). α,p-**Dinitrozimmtsäure**, p-*Nitrophenyl-α-nitroacrylsäure*, aus p-Nitrozimmtsäure (A. **229**, 224). Siehe auch ω,p-Dinitrophenylaethylen (S. 345) und p-Amidophenylalanin (S. 3..). α- und β-**Nitro-o-amidozimmtsäure**, F. 240⁰ und 254⁰, aus o-Amidozimmtsäure.

3. Amidozimmtsäuren können aus den drei Mononitrozimmtsäuren durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten werden; vortheilhafter erfolgt die Reduction mit Ferrosulfat in alkalischer Lösung (B. **15**, 2294; A. **221**, 266): o-, m-, p-**Amidozimmtsäure**, F. 158⁰, 181⁰ und 176⁰. Durch Kochen ihrer Diazoverbindungen mit Halogenwasserstoffsäuren sind die oben beschriebenen Halogenzimmtsäuren, durch Kochen mit Wasser o-, m-, p-Cumarsäure (S. 361, 363) erhalten worden.

Carbostyrilbildung. Abweichend von dem Verhalten der o-Amidohydrozimmtsäure zeigt die freie o-Amidozimmtsäure beim Erhitzen für sich keine innere Anhydridbildung, sie verhält sich ähnlich wie die o-Cumarsäure. Die innere Anhydridbildung erfolgt aber beim Erhitzen von o-Amidozimmtsäure mit Salzsäure (B. **13**, 2070) oder 50 pctiger Schwefelsäure (B. **18**, 2395). Das so entstehende Anhydrid ist das von Chiozza 1852 bei der Reduction der o-Nitrozimmtsäure mit Schwefelammonium entdeckte Carbostyril, welches man sowohl als Lactam wie als Lactim auffassen kann:

Lactamformel $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:CH\\ [2]NH.\dot{C}O\end{cases}$ Lactimformel $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:CH\\ [2]N:\dot{C}(OH)\end{cases}$

Nach der zweiten Formel ist das Carbostyril nichts anderes als α-Oxychinolin; es wird daher erst später bei dem Chinolin abgehandelt, ebenso wie die von beiden Formeln sich ableitenden Alkylverbindungen.

o-**Benzoylamidozimmtsäure** $C_6H_5CONH.C_6H_4CH:CHCOOH$, F. 19.⁰ entsteht aus N-Benzoyltetrahydrochinaldin durch Oxydation (B. **25**, 1263).

o-**Aethylamidozimmtsäure**, F. 125⁰ (B. **15**, 1423); ihr Nitrosamin, F. 150⁰ u. Z., wird bei der Reduction zu *Aethylisindazolessigsäure* condensirt.

4. o-**Hydrazinzimmtsäure** $NH_2NH.C_6H_4CH:CH.CO_2H$ schmilzt bei 171⁰ unter Zersetzung in Indazol $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH.NH\\ N—\end{smallmatrix}$ (s. d.) und Essigsäure.

**Sulfohydrazinzimmtsäure** $SO_3H.NH\,NH.C_6H_4CH:CH.CO_2H$, aus o-Diazozimmtsäurechlorhydrat mit Natriumsulfit. Sie zerfällt beim Behandeln mit heisser Salzsäure in die o-Hydrazinzimmtsäure und o-**Hydrazinzimmtsäurelactam** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:CH.CO\\ [2]N(NH_2)—\end{cases}$, F. 127⁰ (A. **221**, 274).

5. **Sulfozimmtsäuren** entstehen aus der Zimmtsäure mit rauchender Schwefelsäure (A. **173**, 8); die m-Verbindung ist aus m-Benzaldehydsulfosäure (S. 230) kernsynthetisch erhalten worden. Die p-Sulfozimmtsäure gibt bei der Reduction unter Abspaltung der Sulfogruppen Hydrozimmtsäure (B. **33**, 2014; C. 1903 II, 438).

**Homologe Zimmtsäuren.** Im Benzolrest alkylirte Zimmtsäuren entstehen durch Condensation alkylirter Benzaldehyde mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Aus den drei Tolylaldehyden: o-, m-, p-**Methylzimmtsäure**, β,o-, m-, p-*Tolylacrylsäure*, F. 169⁰, 115⁰ und 196⁰. Aus Cuminol: p-**Cumenylacrylsäure** $(CH_3)_2CH[4]C_6H_4CH:CH.CO_2H$, F. 158⁰. Letztere gibt beim Nitriren, neben der p-Nitrosäure, o-Nitrocumenylacrylsäure, die dieselben Umwandlungsreactionen zeigt wie o-Nitrozimmtsäure (B. **19**, 255).

α-Alkylsubstituirte Zimmtsäuren entstehen durch Condensation von Benzaldehyd mit propionsaurem, buttersaurem, capronsaurem Natrium etc. und Essigsäureanhydrid (A. **227**, 57; B. **34**, 918).

α-**Methylzimmtsäure**, α-*Benzalpropionsäure*, β-*Phenylmethacrylsäure* $C_6H_5.CH:C(CH_3)CO_2H$, 2 Mod.: F. 82° und 74°, Kp. 288°, bildet sich auch aus Propionsäurebenzylester mit Natrium (vgl. S. 238) sowie aus α-Methyl-β-phenylaethylenmilchsäure (S. 325) durch Wasserabspaltung (C. 1898 I, 674; B. **20**, 617). **Phenylangelikasäure**, α-*Aethylzimmtsäure*, α-*Benzal*-n-*buttersäure* $C_6H_5.CH:C(C_2H_5)CO_2H$, F. 104° (B. **28**, 978).

β-**Methylzimmtsäure**, β-*Phenylcrotonsäure* $C_6H_5C(CH_3):CHCOOH$, F. 98°, $Kp._{11}$ 167°, aus Acetophenon, Jodessigester und Magnesium (B. **37**, 1090); Anilid, aus Dypnonoxim durch Beckmann'sche Umlagerung (B. **37**, 733).

Höhere ω-Phenylolefincarbonsäuren entstehen aus Lactoncarbonsäuren unter Abspaltung von $CO_2$ beim Erhitzen und durch Reduction von Phenyldiolefindicarbonsäuren.

γ-**Phenylisocrotonsäure**, β-*Benzalpropionsäure* $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H$, F. 86°, Kp. 302° unter theilweisem Zerfall in Wasser und α-*Naphtol*. Sie entsteht durch Abspaltung von $CO_2$ und Umlagerung aus Phenylparaconsäure (S. 338) (C. 1899 I, 792) und aus Phenyltrimethylentricarbonsäure

$C_6H_5C(COOH)\lt^{CHCOOH}_{\dot{C}HCOOH}$ (B. **25**, 1155) beim Erhitzen. Mit Bromwasserstoff verbindet sie sich zu γ-Phenyl-γ-brombuttersäure, die mit Sodalösung behandelt Phenylbutyrolacton bildet, in das die Phenylisocrotonsäure auch mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure z. Th. übergeführt werden kann (S. 326); conc. Salzsäure condensirt die Phenylisocrotonsäure zu einer polymeren einbasischen Lactonsäure, F. 179° (B. **23**, 3520). α- und β-**Methylphenylisocrotonsäure**, F. 110° und 112° (A. **255**, 262). **Hydrocinnamenylacrylsäure** $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H$, F. 31°, entsteht aus Cinnamenylacrylsäure (S. 367) durch Natriumamalgam. Bemerkenswerth ist der Uebergang von Phenylisocrotonsäure und Hydrocinnamenylacrylsäure in isomere Säuren unter Verschiebung der doppelten Bindung beim Kochen mit Natronlauge (A. **283**, 309):

$C_6H_5.CH:CH.CH_2CO_2H \rightarrow C_6H_5.CH_2.CH:CH.CO_2H$ γ-**Phenylcrotonsäure**, F. 65°.

$C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2CO_2H \rightarrow C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH.CO_2H$ δ-**Phenylpropylidenessigsäure**, F. 104°.

Isomer mit der Hydrocinnamenylacrylsäure ist ferner die δ-**Phenyl-**$\Delta^3$-**pentensäure** $C_6H_5CH:CH.CH_2.CH_2COOH$, F. 91°, welche durch Destillation der δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure gewonnen wird (B. **31**, 2002).

**Atropasäure**, α-*Phenylacrylsäure* $C_6H_5C\lt^{CO_2H}_{CH_2}$, F. 106°. Diese mit der Zimmtsäure structurisomere Säure entsteht aus Tropasäure (S. 323) und aus Atrolactinsäure (S. 323) beim Erhitzen mit Salzsäure oder Barythydrat. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig, leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet sie Benzoësäure, mit Aetzkali verschmolzen α-Toluylsäure und Ameisensäure. Durch Einwirkung von Natriumamalgam geht sie in Hydratropasäure (S. 243), von Chlor- und Bromwasserstoff in α- und β-Halogenhydratropasäuren (S. 323) über. Durch andauerndes Schmelzen, oder durch Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure wird die Atropasäure in zwei polymere Isatropasäuren, *Diatropasäuren* $(C_9H_8O_2)_2$, F. 237° und 206°, umgewandelt, die zu der Atropasäure vielleicht in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie die Truxillsäuren (S. 356) zur Zimmtsäure (B. **28**, 137).

**Methylatropasäure** $C_6H_5.C\lt^{CO_2H}_{CH.CH_3}$, F. 135°, entsteht aus Phenylessigsäure und Paraldehyd mit Essigsäureanhydrid (B. **19**, R. 251).

α-**Phenylallylessigsäure** $C_6H_5CH(CH_2CH:CH_2)COOH$, Kp. 200°, ist aus Phenylallylmalonsäure, ihr Nitril auch aus Benzylcyanid, Jodallyl und Aetznatron erhalten worden (B. **29**, 2601).

## Oxyphenylolefincarbonsäuren.

**A. Monoxyphenylolefincarbonsäuren.** Bildungsweisen: Oxyphenylolefincarbonsäuren entstehen 1. aus den entsprechenden Amidophenylolefincarbonsäuren durch Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser (B. **14**, 479), 2. kernsynthetisch aus Phenolaldehyden durch Erhitzen mit den Natriumsalzen und Anhydriden der Fettsäuren (Perkin'sche Reaction (S. 354, 358).

Zu den inneren Anhydriden oder δ-Lactonen der o-Oxyzimmtsäure, den sog. Cumarinen, führen folgende Kernsynthesen (v. Pechmann): 3. Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol und Aepfelsäure, wobei wahrscheinlich zunächst der Halbaldehyd der Malonsäure sich bildet und mit dem Phenol condensirt.

4. Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenole und Acetessigester oder Monalkylacetessigester.

Das Phenol selber gibt mit Acetessigester nur eine geringe Ausbeute an Methylcumarin. Glatter als die einfachen reagiren in dieser Richtung solche mehrwerthige Phenole, welche 2 OH-Gruppen in m-Stellung enthalten (B. **34**, 378, 421, 660).

3. $C_6H_4\begin{cases}H + CO_2H.CH(OH).CH_2\\ O\ H \qquad HO\ CO\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]CH:CH\\ [2]O-\dot{C}O\end{cases}$ Cumarin.

4. $C_6H_4\begin{cases}H + CH_3.CO.CH_2\\ O\ H \quad C_2H_5O\ CO\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]C(CH_3):CH\\ [2]O-\!-\!-\dot{C}O\end{cases}$ β-Methylcumarin.

Die Anfangsglieder der Oxyphenylolefinmonocarbonsäuren sind die Monoxyzimmtsäuren, die aus den drei Amidozimmtsäuren nach Bildungsweise 1. entstehen. Besonders wichtig ist die o-Oxyzimmtsäure oder o-Cumarsäure, der das δ-Lacton: *Cumarin* entspricht. Behandelt man das Cumarin mit Basen, so entstehen Salze, die mit den o-cumarsauren Salzen isomer sind, und aus diesen isomeren Salzen werden isomere Dialkylaether erhalten.

Man bezeichnet die Salze und Aether des Cumarins auch als α-cumarsaure, die Salze und Aether der o-Cumarsäure als β-cumarsaure Salze und Aether. Die Ursache dieser Isomerie beruht wahrscheinlich darauf, dass in den cumarinsauren Salzen und Aethern der Lactonring noch vorhanden ist:

| | | | |
|---|---|---|---|
| o-Cumarsäure | $C_6H_4\begin{cases}CH:CH.CO_2H\\ OH\end{cases}$ | Cumarin | $C_6H_4\begin{cases}CH:CH\\ O-\dot{C}O\end{cases}$ |
| o-Cumarsäure-dimethylaether | $C_6H_4\begin{cases}CH:CH.CO_2CH_3\\ OCH_3\end{cases}$ | Cumarinsäure-dimethylaether | $C_6H_4\begin{cases}CH:CH\\ O-\dot{C}(OCH_3)_2\end{cases}$ |

Substituirt man das in o-Stellung zum Phenolsauerstoff des Cumarins stehende Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe, so lässt sich aus den Salzen

die freie Nitrocumarinsäure abscheiden, vor der freien 3-Nitrocumarsäure dadurch ausgezeichnet, dass sie leicht durch Abspaltung von Wasser in 3 Nitrocumarin zurückgeht; beiden Säuren entsprechen Dialkylester:

3-Nitro-cumarsäure $NO_2[3]C_6H_3\begin{cases}CH:CHCO_2H\\OH\end{cases}$ 3-Nitro-cumarinsäure $NO_2[3]C_6H_3\begin{cases}CH:CH\\O—\dot{C}(OH)_2.\end{cases}$

Man hat die Verschiedenheit der o-Cumarsäure- und der Cumarinsäureaether auch auf verschiedene Lagerung der Atomgruppen im Raum bei gleichartiger Structur zurückführen wollen:

$$\begin{matrix}HC.CO_2R\\ \ddot{}\\ RO.C_6H_4.CH\end{matrix}$$ o-Cumarsäure-dimethylaether (axialsymmetrisch) $$\begin{matrix}HC.CO_2R\\ \ddot{}\\ HC.C_6H_4OR\end{matrix}$$ Cumarinsäure-dimethylaether (plansymmetrisch).

Letztere Hypothese lässt jedoch das verschiedene Verhalten der isomeren Dimethylaether der 3-Nitrocumarsäure und 3-Nitrocumarinsäure unerklärt. Der 3-Nitrocumarsäuredimethylaether gibt beim Verseifen mit Sodalösung Methylaethersäure, der 3-Nitrocumarinsäuredimethylaether: 3-Nitrocumarinsäure. Würde bei gleichartigen Bindungsverhältnissen der Unterschied der beiden isomeren Dimethylaether ausschliesslich in der räumlichen Lagerung beruhen, so wäre das verschiedene Verhalten des o-Nitrocumarinsäuredimethylaethers weder voraus- noch einzusehen, während es bei der Auffassung des o-Nitrocumarinsäuredimethylesters als eine Art »Kohlensäureester« selbstverständlich erscheint (A. **254**, 181; vgl. indessen B. **37**, 346).

Das Cumarin, seine Homologen und Abkömmlinge werden zu einer Gruppe vereinigt im Anschluss an die o-Cumarsäure abgehandelt.

**o-Oxyzimmtsäure**, **o-Cumarsäure** $HO[2]C_6H_4CH:CH.CO_2H$, F. 208°, isomer mit Hydrocumarilsäure, Phenylbrenztraubensäure u. a. m., findet sich im Steinklee, *Melilotus officinalis*, neben o-Hydrocumarsäure und in den Fahamblättern von *Angrecum fragans*. Sie entsteht aus o-Amidozimmtsäure mittelst der Diazoverbindung und aus Cumarin durch Kochen mit concentrirter Kalilauge oder leichter mit Natriumaethylat (B. **18**, R. 28; **22**, 1714). Ihre Acetylverbindung wird aus Salicylaldehydnatrium und Essigsäureanhydrid erhalten (S. 360).

Die o-Cumarsäure ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Sie bildet beim Erhitzen kein Cumarin, wohl aber die durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entstehende Acet-o-cumarsäure. Durch Natriumamalgam wird sie in o-Hydrocumarsäure oder Melilotsäure (S. 288) verwandelt, durch Alkalien in Essigsäure und Salicylsäure gespalten.

2-**Methoxy-zimmtsäure** (*β*) $CH_3O[2]C_6H_4[1]CH:CH.CO_2H$, F. 182°, entsteht aus Salicylaldehydmethylaether mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und durch Umlagerung aus Methylcumarinsäure (s. d.). Sie wird durch Natriumamalgam in Methylaethermelilotsäure, mit Brom in Methylaetherdibrommelilotsäure umgewandelt. **o-Cumarsäuredimethylaetherester**(β) $CH_3O[2]C_6H_4[1]CH:CH.CO_2CH_3$, Kp. 293°, aus dem Chlorid der vorher beschriebenen Säure mit Methylalkohol. **Acet-o-cumarsäure** $CH_3CO.O[2]C_6H_4CH:CH.CO_2H$, F. 149°, aus Salicylaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (B. **20**, 284), s. Cumarin.

**3-Nitrocumarsäure** (β) $NO_2[3]C_6H_3[2](OH)CH:CH.CO_2H$ entsteht bei längerem Erhitzen des Dimethylaethers mit Natronlauge. Sie erleidet durch Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder Bromwasserstoff keine Zersetzung (Unterschied von der 3-Nitrocumarinsäure). Methylaethersäure, F. 193⁰, aus 3-Nitrosalicylaldehydmethylaether, und aus dem Dimethylaetherester, F. 88⁰, mit Soda (s. o.). Der letztere entsteht aus dem Silbersalz der Methylaethersäure mit Jodmethyl (B. **22**, 1710).

**Cumarin** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:CH\\ [2]O—\dot{C}O\end{cases}$, F. 67⁰, Kp. 290⁰, findet sich im Waldmeister, *Asperula odorata*, in den Tonkabohnen von *Dipterix odorata*, im Steinklee, *Melilotus officinalis*. Künstlich gewinnt man es durch Erhitzen von Acet-o-cumarsäure (B. **10**, 287), dem Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid auf Natriumsalicylaldehyd (A. **147**, 230) oder von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Salicylaldehyd (Perkin sen., B. **8**, 1599), aus Phenol mit Aepfelsäure und Schwefelsäure (S. 360). Es besitzt den Wohlgeruch des Waldmeisters und wird in der Parfümerie zur Darstellung von Waldmeisteressenz verwendet.

Cumarin löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. In Kalilauge löst es sich mit gelber Farbe, wobei zunächst cumarinsaures Kalium entsteht, aus dem schon $CO_2$ Cumarin abscheidet. Beim Kochen mit conc. Kalilauge geht es in cumarsaures Kalium über. Durch Natriumamalgam wird es in wässeriger Lösung zu Melilotsäure (S. 288) reducirt. Beim Erwärmen mit wässrigalkoholischer Cyankalilösung wird durch Blausäureaddition mit Verseifung o-Oxyphenylbernsteinsäure (S. 337) erhalten (A. **293**, 366).

**Cumarinmonomethylestersäure**, F. 88⁰, und **Cumarinsäuredimethylester**, Kp. 275⁰, (Constitution s. o. S. 361), entstehen durch Erhitzen von Natriumcumarin mit Jodmethyl auf 150⁰. Beide Verbindungen gehen beim Erhitzen in die entsprechenden o-Cumarsäureabkömmlinge über. Die Methylaethersäure verwandelt sich auch in alkoholischer Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt in die isomere 2-Methoxy-zimmtsäure. **Cumaroxim**, F. 131⁰ (B. **19**, 1662), entsteht aus Thiocumarin mit Hydroxylamin.

**Cumarinbromid** $C_9H_6O_2Br_2$, F. 105⁰, entsteht aus Cumarin mit Brom in $CS_2$, gibt mit alkoholischer Kalilauge **α-Bromcumarin** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:CBr\\ [2]O—\dot{C}O\end{cases}$, durch Kochen beider mit alkoholischer Kalilauge entsteht *Cumarilsäure* (s. ...).

**Thiocumarin** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:CH\\ [2]O—\dot{C}S\end{cases}$, F. 101⁰, goldgelbe Nadeln, aus Cumarin und o-Cumarsäure mit $P_2S_5$ (B. **19**, 1661).

**3-Nitrocumarinsäure** $NO_2[3]C_6H_3\begin{cases}[1]CH:CH\\ [2]O—\dot{C}(OH)_2\end{cases}$ (?) schmilzt rasch erhitzt unter Abspaltung von Wasser bei 150⁰ und geht bei gelindem Erwärmen mit Wasser oder Alkohol in ihr Anhydrid: 3-Nitrocumarin über, aus dem sie beim Kochen mit Soda entsteht. Sie bildet lange gelbe Prismen. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl wird der **3-Nitrocumarinsäuredimethylester** (Constitution s. S. 361) gewonnen.

**Homologe Cumarine.** α-Alkylcumarine wurden nach Bildungsweise 2. (S. 360) unter Anwendung von Propionsäure-, Buttersäure-, Isovaleriansäureanhydrid und den Natriumsalzen gewonnen: β-Alkylcumarine aus Phenolen und Acetessigester mit Schwefelsäure (B. **17**, 2188) nach Bildungsweise 4. (S. 360). Aus den α-Alkylcumarinen wurden mit $P_2S_5$: α-Alkylthiocumarine (s. oben) und aus diesen mit Hydroxylamin: α-Alkylcumaroxime (s. oben) bereitet (B. **24**, 3459), deren Schmelzpunkte den Schmelzpunkten der α-Alkylcumarine selbst hinzugefügt sind:

| | | |
|---|---|---|
| **α-Methylcumarin** | $C_6H_4\begin{cases}CH{:}C(CH_3)\\ O{-}CO\end{cases}$ | F. 90° (Th. 122°; Ox. 166°). |
| **β-Methylcumarin** | $C_6H_4\begin{cases}C(CH_3){:}CH\\ O{-}{-}{-}\dot{C}O\end{cases}$ | „ 82° (B. **34**, 421). |
| **α-Aethylcumarin** | $C_6H_4\begin{cases}CH{:}\dot{C}(C_2H_5)\\ O{-}\dot{C}O\end{cases}$ | „ 71° (Th. 93°; Ox. 157°). |
| **p-β-Dimethylcumarin** | $CH_3[4]C_6H_3\begin{cases}C(CH_3){:}CH\\ O{-}{-}{-}\dot{C}O\end{cases}$ | „ 148°. |
| **α-Isopropylcumarin** | $C_6H_4\begin{cases}CH{:}\dot{C}.CH(CH_3)_2\\ O{-}\dot{C}O\end{cases}$ | „ 54° (Th. 81°; Ox. 171°). |

**p-Amido-β-methylcumarin**, **Mono-** und **Dimethylamido-β-methylcumarin**, F. 230°, 123° und 143°, aus Amido-, Monomethyl- und Dimethylamidophenol mit Acetessigester (B. **30**, 277; **32**, 3690).

**m-Cumarsäure** $HO[3]C_6H_4.CH{:}CH.CO_2H$, F. 191°, wurde aus m-Amidozimmtsäure und aus m-Oxybenzaldehyd dargestellt (B. **15**, 2049, 2297). **Nitro-m-cumarsäuren** s. B. **22**, 292. **6-Amido-m-cumarsäure**, aus o-Nitrozimmtsäure durch Electrolyse (B. **27**, 1936).

**p-Cumarsäure** $HO[4]C_6H_4CH{:}CH.CO_2H$, F. 206°, entsteht aus p-Amidozimmtsäure, aus p-Oxybenzaldehyd, durch Kochen von Aloëauszug mit Schwefelsäure (B. **20**, 2528) und durch Spaltung des Glycosids *Naringin* (s. d.). **Methyl-p-cumarsäure**, F. 154°, aus Anisaldehyd. **α-Benzoylamido-p-cumarsäure**, p-*Oxy-α-benzoylamidozimmtsäure* s. S. 325.

Die Phenolalkylaether der Cumarsäuren bilden bei der Einwirkung von Bromwasserstoff und dann von Sodalösung durch Abspaltung von $CO_2$ Aether ungesättigter Phenole, s. o- und p-Vinylanisol S. 347, ähnlich wie Styrol aus β-Bromhydrozimmtsäure entsteht (S. 343). **β,p-Methoxyphenylmethacrylsäure** $CH_3O[4]C_6H_4CH{:}C(CH_3)COOH$, F. 154°, aus Anisaldehyd und Propionsäure, zerfällt beim Erhitzen in $CO_2$ und Anethol (S. 348).

**B. Dioxyphenylolefincarbonsäuren.** Von den bekannten Dioxyzimmtsäuren sind die Kaffeesäure oder 3,4-Dioxyzimmtsäure, die der Protocatechusäure (S. 288) entspricht, und die Umbellsäure oder 2,4-Dioxyzimmtsäure die wichtigsten, da sie selbst, oder einfache Abkömmlinge von ihnen, sich in Pflanzen finden, oder als Spaltungsproducte von Pflanzenstoffen auftreten, und die 3-Methylkaffeesäure oder Ferulasäure in das werthvolle Vanillin (S. 278) umgewandelt werden kann.

**Kaffeesäure**, β-,3,4-*Dioxyphenylacrylsäure*, 3,4-*Dioxyzimmtsäure* und ihre Methyl- und Methylenaethersäuren gehen durch Reduction in Hydrokaffeesäure und deren Aethersäuren (S. 292), durch Oxydation in Protocatechusäure und

deren Aether über. Oxydirt man die Acetverbindungen der beiden Methylaetherkaffeesäuren mit Kaliumpermanganat, so entstehen zunächst die Acetverbindungen der beiden Methylaetherprotocatechualdehyde. Aus dem Protocatechualdehyd und seinen Aethern sind die Kaffeesäuren und ihre Aethersäuren mit Hilfe der Perkin'schen Reaction (S. 354) synthetisch dargestellt worden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geben Kaffeesäure und ihre Aethersäuren Protocatechusäure und Essigsäure.

$$C_6H_3\begin{cases}[1]CH{:}CH.CO_2H\\ [3]OH\\ [4]OH\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}[1]CH{:}CH.CO_2H\\ [3]OCH_3\\ [4]OH\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}[1]CH{:}CHCO_2H\\ [3]OH\\ [4]OCH_3\end{cases}$$

Kaffeesäure, F. 213°. Ferulasäure, F. 169°, gibt Vanilin. Isoferulasäure, F. [illegible], gibt Isovanillin.

Die Kaffeesäure entsteht beim Kochen von Kaffeegerbsäure (S. 295) mit Kalilauge, sie findet sich im Schierling, *Cicuta virosa* (B. **17**, 1922). Eisenchlorid bringt in ihrer Lösung eine grüne Färbung hervor, welche auf Zusatz von Soda dunkelroth wird.

**Ferulasäure,** m-*Methoxy*-p-*oxyzimmtsäure* findet sich in dem Harz *Asa foetida* und ist aus Vanillin, sowie aus m-Methoxy-p-nitrozimmtsäure, dem Einwirkungsproduct von Salpetersäure auf m-Methoxyzimmtsäureester (B. **18**, R. 682) erhalten worden. Acetverbindung F. 196°.

**Isoferulasäure,** m-*Oxy*-p-*methoxyzimmtsäure, Hesperitinsäure* ist zuerst durch Spaltung des Glycosides Hesperidin (s. d.) erhalten worden. Beide Methylaether können auch durch teilweise Methylirung der Kaffeesäure erhalten werden, wobei hauptsächlich Isoferulasäure entsteht. Acetverbindung F. 199°.

**Dimethylkaffeesäure** $(CH_3O)_2[3,4]C_6H_3CH{:}CH.CO_2H$, F. 181° (B. **14**, [illegible]; C. 1903 I, 580; 1904 I, 724).

**Piperonylacrylsäure** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH{:}CH.CO_2H$, F. 232° (B. **24**, 14[illegible]).

**Diacetkaffeesäure** $(CH_3CO_2)_2[3,4]C_6H_3CH{:}CH.CO_2H$, F. 190° (B. **11**, [illegible]).

*α*-**Homokaffeesäure,** 3,4-*Dioxy*-*α*-*methylzimmtsäure*, F. 193°; ihre Monomethylaethersäure, die **Homoferulasäure** $(CH_3O)(OH)[3,4]C_6H_3CH{:}C(CH_3)COOH$, F. 168°, gibt beim Glühen mit Kalk Isoeugenol (S. 349) (B. **15**, [illegible]).

*α*-**Hydropiperinsäure** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH_2.CH{:}CH.CH_2CO_2H$, F. [illegible], entsteht aus Piperinsäure (S. 367) mit Natriumamalgam. Sie wandelt sich beim Kochen mit Natronlauge (S. 359) in *β*-**Hydropiperinsäure** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH_2CH_2.CH{:}CH.CO_2H$, F. 131°, um. Die *β*-Säure gibt mit Natriumamalgam die sog. Piperhydronsäure $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3[CH_2]_4CO_2H$, F. 98°.

**Umbellsäure,** 2,4-*Dioxyzimmtsäure* $(HO)_2[2,4]C_6H_3.CH{:}CH.CO_2H$ zersetzt sich gegen 240°, sie entsteht durch Kochen mit Kalilauge aus Umbelliferon; die 2,4-**Dimethoxyzimmtsäure,** F. 184°, aus Dimethylresorcylaldehyd durch Perkin'sche Synthese (C. 1903 I, 580; 1904 I, 724).

**Umbelliferon,** 4-*Oxycumarin* $HO[4]C_6H_3\begin{cases}[1]CH{:}CH\\ [2]O-CO\end{cases}$, F. 240°, seine Lösungen zeigen Fluorescenz (B. **31**, 513, 1189). Es findet sich in der Rinde des Seidelbastes, *Daphne mezereum*, und entsteht bei der Destillation verschiedener Umbelliferenharze, wie *Galbanum* und *Asa foetida*. Synthetisch entsteht es aus *β*-Resorcylaldehyd nach Bildungsweise 2. und aus Resorcin mit Aepfelsäure nach Bildungsweise 3 (S. 360). Es riecht ähnlich wie Cumarin, verhält sich ebenso gegen Kalilauge. Seine Alkylaether zeigen ähnliche Isomerieerscheinungen, wie sie im Anschluss an o-Cumarsäure und Cumarin (S. 360) erörtert wurden (B. **19**, 1778).

*β*-**Methylumbelliferon**, 4-*Oxy-β-methylcumarin*, *Resocyanin*

$HO[4]C_6H_3\begin{cases}[1]C(CH_3):CH \\ [2]O\text{———}\dot{C}O\end{cases}$, F. 185⁰, entsteht aus Resorcin und Acetessigester oder Acetylcyanessigester mit Schwefelsäure, sowie auch aus dem p-Amidomethylcumarin (S. 363) (B. **26**, R. 314); gibt beim Schmelzen mit Kali Resacetophenon (S. 280); **Nitro- und Amidomethylumbelliferon** s. B. **34**, 660. *α,β*-**Dimethylumbelliferon**, F. 256⁰ (B. **16**, 2127)

Die entsprechenden Körper wurden aus Orcin nach Bildungsweisen 3 und 4 (S. 360) erhalten (B. **17**, 1649, 2188).

3-**Oxycumarin**, F. 280—285⁰, und 5-**Oxycumarin**, F. 249⁰, entstehen durch Behandlung von Brenzcatechin und von Hydrochinon mit Aepfelsäure und Schwefelsäure (B. **18**, R. 333).

C. **Trioxyzimmtsäuren.** Innere Anhydride, *δ*-Lactone von Trioxyzimmtsäuren sind das **Daphnetin**, 3,4-*Dioxycumarin*, F. 255⁰, und das **Aesculetin**, 4,5-*Dioxycumarin*, die aromatischen Spaltungsproducte der isomeren Glycoside Daphnin (s. d.) und Aesculin (s. d.), welche synthetisch aus Pyrogallolaldehyd bez. Oxyhydrochinonaldehyd (S. 279), Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen werden (B. **32**, 287). Die diesen Dioxycumarinen entsprechenden Trioxyzimmtsäuren: **Aesculetinsäure** und **Daphnetinsäure** sind nur in Form von Aethersäuren und Aetherestern bekannt. Die Triaethylaether geben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat: Triaethoxybenzoësäuren, die durch Abspaltung von $CO_2$ in Triaethoxybenzole übergehen (B. **15**, 2082; **17**, 1086; **20**, 1119).

**Methylaesculetin**, 4-*Oxy-5-methoxycumarin*, F. 203⁰, ist identisch mit der Gelseminsäure aus *Gelsemium sempervirens*, sowie mit der Chrysatropasäure aus *Atropa Belladonna* (C. 1898 II, 635; B. **31**, 1189).

*β*-**Methylaesculetin**, 4,5-*Dioxy-β-methylcumarin*, F. 270⁰, aus Oxyhydrochinontriacetat mit Acetessigester und $SO_4H_2$ (B. **34**, 423).

**Sinapinsäure**, *Oxydimethoxyzimmtsäure* $(CH_3O)_2[3,5](OH)[4]C_6H_2CH:CH\,COOH$, F. 192⁰, ist aus dem weissen Senfsamen, sowie synthetisch aus Syringaaldehyd (S. 280) nach der Perkin'schen Reaction erhalten worden (B. **36**, 1031).

D. **Tetraoxyzimmtsäuren.** Im **Fraxetin**, F. 227⁰, dem aromatischen Spaltungsproduct des Glycosides Fraxin (s. d.) liegt der Monomethylaether eines Trioxycumarins vor. Auch synthetisch dargestellte Isomere des Fraxetins sind bekannt (B. **27**, R. 130; **29**, R. 293).

**9. Phenylacetylencarbonsren: Phenylpropiolsre** $C_6H_5.C{:}C.CO_2H$, F. 136⁰, entsteht aus α- und β-Bromzimmtsäure beim Kochen mit alkoholischem Kali, aus Phenylacetylennatrium (S. 346) mit $CO_2$ (1870 Glaser, A. **154**, 140), aus ω-Bromstyrol (S. 344) mit $CO_2$ und Natrium. Man gewinnt sie aus dem Dibromid der Zimmtsäure oder ihres Aethylesters (S. 355) durch Kochen mit alkoholischem Kali (B. **34**, 3647; **36**, 902). Mit Wasser auf 120⁰ erhitzt, zerfällt sie in Phenylacetylen und $CO_2$.

Durch Addition von Wasserstoff aus Natriumamalgam geht sie in Hydrozimmtsäure (S. 242), mit Zinkstaub und Eisessig, oder Natrium und Alkohol in Zimmtsäure (B. **22**, 1181) über, durch Addition von Chlor- und Bromwasserstoff gibt sie *β*-Halogen und Allo-*β*-halogenzimmtsäure (S. 356). Sie verbindet sich mit Halogenen zu Phenyldihalogenacrylsäuren (S. 356), mit Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin zu 3-*Phenylpyrazolon* (s. d.) und 1,3-*Diphenylpyrazolon*

(B. **27**, 783); in ähnlicher Weise verbindet sich die Phenylpropiolsäure auch mit anderen Aminbasen (C. 1900 I, 547), sowie mit der Natriumverbindung von β-Diketonen, Acetessigester und Malonsäureester. Bei letzterer Reaction wird eine Tricarbonsäure gewonnen, die durch $CO_2$-Abspaltung Phenylglutaconsäure (S. 373) liefert (B. **27**, R. 163; C. 1899 II, 608).

Phenylpropiolsäureaethylester $C_6H_5C{:}C.CO_2C_2H_5$, $Kp_{12}$ 155°, entsteht auch aus Phenylacetylennatrium mit Chlorkohlensäureester, geht leicht unter Wasseraufnahme in Benzoylessigester (S. 333) über (A. **308**, 280). Phenylpropiolsäurenitril $C_6H_5C{:}CCN$, F. 39°, entsteht aus Phenylacetylennatrium mit Cyangas, sowie aus Phenylpropargylaldoxim mit Essigsäureanhydrid (B. **36**, 3671). Chlorid, $Kp_{25}$ 131°. Amid, F. 102° (B. **25**, 3537; **29**, R. 795).

o-**Nitrophenylpropiolsäure** zersetzt sich bei 156°, sie entsteht aus dem Dibromid des o-Nitrozimmtsäureesters durch Kochen mit alkoholischem Kali (Baeyer, A. **212**, 140); ihr Silbersalz explodirt beim Erhitzen. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in $CO_2$ und o-Nitrophenylacetylen, durch Kochen mit Alkalien entsteht *Isatin*. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die o-Nitrophenylpropiolsäure unter Umwandlung in die isomere Isatogensäure, die sogleich in $CO_2$ und Isatin zerfällt. Beim Erwärmen mit alkalischen Reductionsmitteln, wie Traubenzucker und Kalilauge oder xanthogensaurem Kali, auch durch Schwefelwasserstoff und Eisenvitriol, geht sie glatt in Indigoblau (s. d.) über (1880 Baeyer, B. **13**, 2259).

o-**Nitrophenylpropiolsäureaethylester**, F. 60°, entsteht aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure und verwandelt sich beim Lösen in Schwefelsäure in den isomeren *Isatogensäureester*, mit Schwefelammonium in *Indoxylsäureester* (B. **14**, 1741):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.C.CO_2C_2H_5\\ [2]N{<}\dot{O}\end{cases} \leftarrow C_6H_4\begin{cases}[1]C{:}C.CO_2C_2H_5\\ [2]NO_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}[1]C(OH)\\ [2]N{=\!=}\end{cases}{>}C.CO_2C_2H_5$$

Isatogensäureester o-Nitrophenylpropiolsreester Indoxylsäureester.

p-**Nitrophenylpropiolsäure**, F. 198° u. Z., entsteht aus dem Dibromid des p-Nitrozimmtsäureesters. Durch Kochen mit Wasser zerfällt sie in $CO_2$ und p-Nitrophenylacetylen (S. 346). Beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° bildet sie p-Nitroacetophenon (S. 234). Ihr Aethylester, F. 126°, geht durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 35° in p-Nitrobenzoylessigsäure (S. 334) über.

o-**Amidophenylpropiolsäure**, F. 129° unter Zersetzung in $CO_2$ und o-Amidophenylacetylen (S. 346), entsteht durch Reduction der Orthonitrophenylpropiolsäure mit Eisenvitriol und Ammoniak (B. **16**, 679). Sie scheidet sich als gelbliches Krystallpulver ab. Durch Kochen mit Wasser bildet sie o-Amidoacetophenon (S. 235). — Durch Kochen mit Salzsäure entsteht γ-Chlorcarbostyril, durch Erhitzen mit Schwefelsäure γ-Oxycarbostyril (B. **15**, 2147).

$$C_6H_4\begin{cases}CCl{:}CH\\ N{=\!=}\end{cases}{>}C.OH \xleftarrow[-H_2O]{+HCl} C_6H_4\begin{cases}[1]C{\equiv}C.CO_2H\\ [2]NH_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}C(OH){:}CH\\ N{=\!=}\end{cases}{>}COH$$

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf ihr HCl-Salz entsteht ihr Diazochlorid, das bei 70° Cinnolinoxycarbonsäure (s. d.) bildet.

m-**Methylphenylpropiolsäure** $CH_3[3]C_6H_4.C{:}C.CO_2H$, F. 109° (B. **20**, 1215).

**10. Phenyldiolefincarbonsäuren** wurden aus Zimmtaldehyd mit Hilfe der Perkin'schen Reaction (S. 354) erhalten. **Cinnamylidenessigsäure**, *Cinnamenylacrylsäure* $C_6H_5CH{:}CH.CH{:}CHCOOH$, F. 165°, aus Zimmtaldehyd, Pyridin und Malonsäure in der Hitze durch Zersetzung der zunächst entstehenden Cinnamylidenmalonsäure neben der stereomeren Allocinnamylidenessigsäure, F. 138°; spaltet beim Ueberhitzen $CO_2$ ab und geht in Phenylbutadiën (S. 346) über (B. **35**, 2696). Nitril, Kp. 285°, aus Cinnamylidencyanessigsäure (S. 372). o- und p-Nitrosäure, F. 217° und 271° wurden aus o- und p-Nitrocinnamylidenaceton (S. 353) mit ClONa erhalten (A. **253**, 356). o-Amidosäure, F. 176° u. Z. (B. **18**, 2332). **Cinnamenylcroton- und Cinnamenylangelicasäure**, F. 157° und 126°.

**Piperinsäure**, 3,4*Methylendioxy-cinnamenylacrylsäure* $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3.CH{:}CH.CH{:}CH.CO_2H$, F. 217°, entsteht neben Piperidin (s. d.) aus Piperin (s. d.) beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung. Synthetisch wurde sie aus Piperonylacroleïn (S. 352) mit Hilfe der Perkin'schen Reaction dargestellt und aus Piperonylenmalonsäure (S. 372) (B. **28**, 1190). Durch Reduction mit Natriumamalgam geht die Piperinsäure in α- und β-Hydropiperinsäure (S. 364), durch Addition von Brom in ein Tetrabromid über. Kaliumpermanganat oxydirt sie in verdünnter Lösung bei 0° zu Piperonal und Traubensäure (B. **23**, 2372). Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Piperinsäure in Essigsäure, Oxalsäure und Protocatechusäure. Ihr Chlorid liefert mit Piperidin das Piperin (s. d.).

Geschichte. Die Constitution der Piperinsäure wurde 1874 von Fittig und Mielck erkannt, ihre Synthese 1894 von Ladenburg und Scholtz ausgeführt (B. **27**, 2958).

**α-Methyl-, α-Aethylpiperinsäure**, F. 208° und 179°, wurden wie die Piperinsäure synthetisch dargestellt (B. **28**, 1187).

**β-Cinnamylidenpropionsäure** $C_6H_5CH{:}CH.CH{:}CH.CH_2COOH$, F. 112°, entsteht in geringer Ausbeute bei der Condensation von Zimmtaldehyd und bernsteinsaurem Natron mittelst Essigsäureanhydrid (A. **331**, 162).

## IV. Verbindungen, die man als Oxydationsproducte einkerniger aromatischer Polyalkohole mit ungesättigten Seitenketten auffassen kann.

Weit dürftiger und noch ungleichmässiger als die mehrwertigen aromatischen Paraffinalkohole und ihre Oxydationsproducte ist das Gebiet der aromatischen Polyalkohole mit ungesättigten Seitenketten und ihrer Oxydationsproducte bebaut. Vor allem fehlen zur Zeit noch völlig die Alkohole und Aldehyde, von denen man die hierher gehörigen Carbonsäuren und ihre Abkömmlinge theoretisch ableiten kann. Eine streng folgerichtige Gliederung des Stoffes wurde daher nicht eingehalten, wenn auch im Grossen und Ganzen die Anordnung dieselbe ist, wie bei den Oxydationsproducten der aromatischen Polyparaffinalkohole (S. 295—315, 315—342).

1. Phenylenoxyolefincarbonsäuren. Mit dem Cumarin isomer sind die inneren Anhydride oder Lactone der in freiem Zustand nicht bekannten beiden denkbaren o-Vinylalkoholbenzoësäuren: das Methylenphtalid und das Isocumarin.

**Methylenphtalid** $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C{=}CH_2 \\ \quad\diagdown \\ [2]COO\end{array}\right.$, F. 59°, entsteht durch Destillation der Phtalylessigsäure (S. 373), gibt ein Dibromid, F. 98°.

**Dichlormethylenphtalid** $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]C{=}CCl_2 \\ \quad\diagdown \\ [2]COO\end{array}\right.$, F. 128°, entsteht neben

**Tetrachlormethylphtalid**, F. 93°, beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Eisessig und Phtalylchloressigsäure (A. **255**, 383; **268**, 294). **Brommethylenphtalid** $C_6H_4\begin{cases}C{=}CHBr\\ \quad\diagdown\\ CO.O\end{cases}$ aus Acetophenon-o-carbonsäure mit Brom.

Abkömmlinge des **Methylenphtalimidins** $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}CH_2\\ \quad\diagdown\\ [2]CO.NR\end{cases}$ werden durch Einwirkung von Aminen und Aminsäuren auf o-Acetophenoncarbonsäure erhalten (B. **29**, 2518). **Nitromethylenphtalid** $C_6H_4\begin{cases}C{=}CHNO_2\\ \quad\diagdown\\ CO.O\end{cases}$, F. 207° u. Z., aus Phtalsäureanhydrid und Nitromethan, wird durch Alkali zu Nitrophenacyl-o-carbonsäure $NO_2CH_2COC_6H_4COOH$, F. 121°, gespalten. (B. **26**, 570.

**Aethylidenphtalid** $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}CH.CH_3\\ \quad\diagdown\\ [2]COO\end{cases}$, gelbrothe Krystalle, F. 64° (B. **19**, 838; **32**, 958). **Propyliden- und Isobutylidenphtalid**, $Kp._{12}$ 170°, und F. 97°, werden durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit den Natriumsalzen und Anhydriden der Propion-, Butter- und Isovaleriansäure unter $H_2O$ und $CO_2$-Abspaltung erhalten (B. **29**, 1436). Diese Alkylidenphtalide werden durch Natriumaethylat in die isomeren Diketohydrindene (s. d.) umgelagert, durch Alkalilauge werden sie zu o-Ketoncarbonsäuren (S. 303) aufgespalten; aus Aethylidenphtalid entsteht Propiophenon-o-carbonsäure.

**Isocumarin** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH{=}CH\\ [2]CO-\dot{O}\end{cases}$, F. 47°, Kp. 285°, entsteht durch Destillation von isocumarincarbonsaurem Silber. Es ist leicht flüchtig mit Wasserdampf. Beim Erwärmen mit Soda geht es über in

**Anhydro-o-oxyvinylbenzoësäure** $O(CH{:}CH[2]C_6H_4CO_2H)_2$, F. 183°, die beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° das Anhydrid $O(CH{:}CH[2]C_6H_4CO)_2O$, F. 234°, gibt. Imid $O(CH{:}CH[2]C_6H_4CO)_2NH$, F. 285°, aus dem Anhydrid mit alkohol. Ammoniak bei 170° (B. **27**, 207).

**Isocarbostyril** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH{=}CH\\ [2]CO-\dot{N}H\end{cases}$, F. 208°, isomer mit Carbostyril (S. 354), das dem Isocumarin entsprechende Lactam, entsteht aus Isocumarin durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° und durch Erhitzen von Isocarbostyrilcarbonsäure (S. 374) oder ihrem Silbersalz. Mit Zinkstaub destillirt geht es in Isochinolin (s. d.) über (B. **27**, 208).

**3-Methylisocumarin** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH{=}C.CH_3\\ [2]CO-\dot{O}\end{cases}$, F. 118°, entsteht durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° aus dem **ψ-Diacetylcyanbenzylcyanid** $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}C(OCOCH_3)CH_3\\ [2]CN\;\;CN\end{cases}$, F. 135°, dem Product der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf o-Cyanbenzylcyanid (B. **27**, 831). Auf ähnliche Weise sind vom o-Cyanbenzylcyanid ausgehend eine Reihe weiterer Homologe des Isocumarins dargestellt worden, welche alle durch ihre leichte Ueberführbarkeit in Isocarbostyrile gekennzeichnet sind (vgl. B. **29**, 2543 u. a. O.); aus dem 3-Methylisocumarin entsteht mit Ammoniak das entsprechende **3-Methylisocarbostyril**, F. 211° (B. **25**, 3563). Durch Kochen mit Kalilauge wird das Methylisocumarin in Methylbenzylketon-o-carbonsäure (S. 303) übergeführt.

Ein Abkömmling des Oxyvinylcumarins scheint das

**Bergapten** $\begin{matrix} CH{=}CH \\ |____O \end{matrix}\Big\} C_6H(OCH_3) \Big\{ \begin{matrix} CH{=}CH \\ O\text{——}CO \end{matrix}$ (?), F. 188⁰, zu sein, es scheidet sich beim Stehen von rohem Bergamottöl aus, das durch Auspressen der frischen Fruchtschalen von *Citrus Bergamia Risso* bereitet wird (B. **26**, R. 234).

2. Phenylenaldehydocarbonsäuren. p-**Aldehydozimmtsäure** $CHO[4]C_6H_4CH:CH.CO_2H$, F. 247⁰, aus Terephtalaldehyd nach der Perkinschen Reaction (S. 354) (A. **231**, 375; B. **34**, 2784).

3. Phenylendicarbonsäuren. o-**Zimmtcarbonsäure** $CO_2H[2]C_6H_4CH:CH.CO_2H$, schmilzt bei 174⁰, wobei sie sich in Phtalidessigsäure (S. 341) verwandelt, aus der sie beim Erwärmen mit Alkalien entsteht (vgl. B. **34**, 2832). Sie wird auch durch gelinde Oxydation von β-Naphtol mit Kaliumpermanganat erhalten und geht durch weitere Oxydation in o-Carbophenylglyoxylsäure (S. 341) über (B. **21**, R. 654).

o-**Cyanzimmtsäure** $CN[2]C_6H_4CH:CH.CO_2H$, F. 252⁰, entsteht aus α-Cyanbenzalchlorid mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und aus o-Amidozimmtsäure (B. **24**, 2574; **27**, R. 262); eigenthümlich ist ihre Bildung aus dem Na-Salz des β-Nitrosonaphtols $C_6H_4\Big\{\begin{matrix} C(NO):C(OH) \\ CH{=\!=}CH \end{matrix}$ durch Erhitzen auf 250⁰ (C. 1901 I, 69).

p-**Zimmtcarbonsäure**, nicht schmelzbar, sublimirt. Sie entsteht aus Terephtalaldehydsäureester mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (A. **231**, 369).

o-**Phenylendiacrylsäure** $C_6H_4[1,2](CH:CH.CO_2H)_2$, schmilzt über 300⁰. Sie entsteht aus o-Xylylendichlordimalonsäureester mit alkoholischem Kali (B. **19**, 435). p-**Phenylendiacrylsäure**, aus p-Aldehydozimmtsäureester oder Terephtalaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (A. **231**, 377; B. **34**, 2784) und aus p-Xylylendibromdimalonsäureester.

4. Phenylolefinketole. **Oxymethylenacetophenon** $C_6H_5.CO.CH:CH OH$ bildet aus seiner Natriumverbindung abgeschieden ein wenig beständiges Oel. Seine Natriumverbindung erhält man durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Ameisenester und Acetophenon. Früher wurde das Oxymethylenacetophenon als Benzoylacetaldehyd (S. 318) aufgefasst. Constitution der Oxymethylenverbindungen s. Bd. I. Mit Phenylhydrazin geht es in Diphenylpyrazol (s. d.) über, mit Hydroxylamin gibt es Benzoylacetaldoxim (s. S. 318).

Vgl. auch Benzylidenphenoxyaceton S. 353.

5.6. Phenyl-oxyolefin- und -diolefincarbonsäuren: **Oxymethylenphenylessigester** $C_6H_5C(CO_2C_2H_5):CHOH$ s. Formylphenylessigester S. 329.

β-**Methoxyzimmtsäureester** $C_6H_5C(OCH_3):CHCO_2C_2H_5$, $Kp._{14}$ 155⁰, und β-**Aethoxyzimmtsäureester**, $Kp._{16}$ 168⁰, entstehen aus Phenylpropiolsäureester (S. 365) mit Natriumalkoholat, sowie aus Benzoylessigester mit Orthoameisensäureaether. Die entsprechenden Säuren schmelzen bei 180⁰ bez. 162⁰ unter $CO_2$-Entwicklung und Bildung von β-Phenylvinylmethyl- und -aethylaether (S. 350) (B. **29**, 1005; C. 1904 I, 659, 719). β-**Phenoxyzimmtsäureester** $C_6H_5C(OC_6H_5):CHCOOC_2H_5$, F. 76⁰, $Kp._{10}$ 265⁰, erhält man durch Addition von Natriumphenolat an Phenylpropiolsäureester (S. 366); die Säure, F. 143⁰, gibt beim Erhitzen $CO_2$ und β-Phenoxystyrol $C_6H_5C(OC_6H_5):CH_2$ (C. 1900 II, 247; 1901 II, 410, 1052). Die α-**Phenoxyzimmtsäure** $C_6H_5CH:C(OC_6H_5)COOH$, F. 181⁰, wird aus Benzaldehyd, phenoxyessigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid durch Synthese, sowie aus Benzylidenphenoxyaceton (S. 353) mit Alkalihypochlorit durch Abbau erhalten (B. **35**, 3555).

γ-**Phenyl-α-oxycrotonsäure**, *Styryl-α-oxyessigsäure* $C_6H_5CH:CH.CH(OH)$ COOH, F. 137°, wird durch Verseifen ihres Nitrils, des *Zimmtaldehydcyanhydrins*, F. 74°, mit conc. Salzsäure in der Kälte gewonnen. Beim Kochen mit Salzsäure wird die Säure glatt in Benzoylpropionsäure (S. 334) umgelagert, wogegen beim Kochen mit Natronlauge Benzylbrenztraubensäure (S. 352) entsteht. Die Benzoylpropionsäure gibt beim Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid γ-**Phenylcrotolacton** $C_6H_5\dot{C}:CH.CH_2CO\dot{O}$, F. 91°, aus welchem die Benzoylpropionsäure leicht regenerirt wird. Als Abkömmling der Phenyl-α-oxycrotonsäure ist auch das **Trichlormethylstyrylcarbinol** $CCl_3CH(OH)CH$: $CHC_6H_5$, F. 67°, aufzufassen, welches aus Zimmtaldehyd und Chloroform erhalten wird, und beim Erhitzen mit Wasser oder Alkalien ebenfalls Benzoylpropionsäure liefert (A. **299**, 1; C. 1900 II, 328).

β-**Benzylangelicalacton** $C_6H_5.CH_2C\begin{cases}CH_2—CO \\ C(CH_3).O\end{cases}$ aus Benzyllaevulinsäure (S. 335) durch Destillation.

δ-**Oxycinnamylidenessigsäure**, ihr Lacton ist das in der Cotorinde sich findende **Phenylcumalin** $\begin{matrix}C_6H_5C:CH.CH:CH.CO \\ \dot{O}——————\dot{|}\end{matrix}$ F. 68° (B. **29**, 2659, R. 111).

Von einer Phenyloxytriolefincarbonsäure leitet sich das **Cinnamylidendimethylcrotolacton** $\begin{matrix}O——————CO \\ C_6H_5CH:CH.CH:\dot{C}.C(CH_3):\dot{C}(CH_3)\end{matrix}$, F. 153° ab, welches durch Condensation von Phenylisocrotonsäure (S. 359) und Isocinchonsäureanhydrid erhalten wird (A. **306**, 242).

7., 8. Phenylolefin- und -diolefin-α-ketoncarbonsäuren entstehen durch Condensation von aromatischen Aldehyden mit Brenztraubensäure. **Cinnamylameisensäure** $C_6H_5.CH:CH.CO.CO_2H$, hellgelbe gummiartige Masse aus Benzaldehyd, Brenztraubensäure und HCl, mit Natronlauge erhält man die Säure in glänzenden Blättchen $+ H_2O$, F. 57° (wasserfrei); sie gibt durch Reduction mit Na-amalgam γ-Phenyl-α-oxycrotonsäure (s. o.) (B. **26**, 557). Die syrupöse Säure entsteht auch aus ihrem Nitril, dem **Cinnamylcyanid** $C_6H_5.CH:CH.CO.CN$, F. 114° (B. **14**, 2472).

o-**Nitrocinnamylameisensäure** $NO_2[2]C_6H_4.CH:CH.CO.CO_2H$, F. 135° aus o-Nitrobenzaldehyd mit Brenztraubensäure Sie wird durch Alkalien schon in der Kälte unter Abspaltung von Oxalsäure in *Indigo* (s. d.) verwandelt.

3,4-**Methylendioxycinnamylameisensäure** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH:CH.CO$ $CO_2H$, F. 149°, und **Piperonylenbrenztraubensäure** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3.CH:CH$ $CH:CH.CO.CO_2H$, F. 166°, aus Piperonal und Piperonylacroleïn (S. 352).

**Cinnamylidenbrenztraubensäure** $C_6H_5CH:CH.CH:CH.COCOOH$, F. 107°, aus Zimmtaldehyd und Brenztraubensäure, wird durch HgNa zur entsprechenden α-Oxysäure reducirt, die durch Kochen mit Salzsäure in δ-Benzallävulinsäure (S. 371) umgelagert wird (B. **37**, 1318).

9. Phenylolefin-β-ketoncarbonsäuren entstehen durch Condensation von Acetessigester und aromatischen Aldehyden mittelst Salzsäuregas oder besser primären oder sekundären Aminen in der Kälte (B. **29**, 172).

α-**Benzalacetessigester** $C_6H_5.CH:C\begin{cases}CO_2C_2H_5 \\ COCH_3\end{cases}$, F. 59°, Kp.$_{17}$ 181° (A. **281**. 63).

m-Nitroester, F. 112° (B. **26**, R. 448). γ-**Benzaldiaethylacetessigester** $C_6H_5$ $CH:CH.COC(C_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$, F. 101°. **Acetylcumarin** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:\dot{C}.COCH_3 \\ [2]O—\dot{C}O\end{cases}$, F. 124°, aus Acetessigester, Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid, hat schwach saure Eigenschaften, vgl. Cumarin und Nitrocumarin (S. 362) (B. **35**, 115).

Vgl. auch Acetyloxycumarine (S. 336). **Allylbenzoylessigester** $C_6H_5.CO.CH(CH_2.CH:CH_2)CO_2C_2H_5$, F. 122° (B. **16**, 2132).

10. Phenylolefin-γ-ketoncarbonsäuren entstehen durch Condensation 1. von Aldehyden und γ-Ketoncarbonsäuren mittelst Säuren oder Alkalien, 2. von Olefindicarbonsäureanhydriden, wie Maleïnsäure, Citraconsäureanhydrid und Benzolen mit Aluminiumchlorid.

**β-Benzoylacrylsäure** $C_6H_5.CO.CH:CH\ CO_2H$, F. 96° (wasserfrei), entsteht aus Maleïnsäureanhydrid (s. o.), sowie aus Phenyl-γ-keto-α-oxybuttersäure (S. 335) mit $SO_4H_2$. **Trichloraethylidenacetophenon** $C_6H_5.CO.CH:CH.CCl_3$, F. 102°, entsteht aus Chloralacetophenon (S. 335) mit $SO_4H_2$. **β-Benzoylcrotonsäure** $C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.CO_2H$, F. 113°, aus Citraconsäureanhydrid (B. **15**, 891).

**β-Benzallaevulinsäure** $C_6H_5.CH:C<{CH_2\,CO_2H \atop CO.CH_3}$, F. 125°, entsteht durch Condensation von Benzaldehyd mit Laevulinsäure in saurer Lösung. Sie geht bei der Destillation in 3-Acetyl-1-naphtol, bei der Oxydation in Phenylitaconsäure, bei der Reduction in β-Benzyllaevulinsäure (S. 335) über. Mit Hydroxylamin gibt sie: **Benzallaevoxim** $C_6H_5CH:C<{CH_2.CO.O \atop C(CH_3):N}$, F. 94°.

**δ-Benzallaevulinsäure** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, F. 120°, entsteht aus Benzaldehyd und Laevulinsäure in alkalischer Lösung. Sie gibt bei der Destillation **Benzalangelicalacton**, F. 90° (B. **24**, 3202).

11., 12. Phenylolefin- und -diolefindicarbonsäuren. **Benzalmalonsäure** $C_6H_5CH:C(CO_2H)_2$ schmilzt unter Bildung von Zimmtsäure und Allozimmtsäure (S. 356). Sie entsteht aus Benzaldehyd, Malonsäure und Eisessig. Durch Erwärmen eines Gemisches von Benzylidenanilin und ähnlichen Körpern mit Malonsäure erhält man sogleich Zimmtsäure (B. **31**, 2596). Ihr Aethylester, $Kp._{13}$ 198°, entsteht aus Benzaldehyd, Malonsäureester und Salzsäure oder Aminbasen (B. **31**, 2591); er addirt weit leichter als die freie Säure: der Methylester geht mit Anilin sowie Phenylhydrazin in β-Anilido- und β-Phenylhydrazidobenzylmalonsäuremethylester, F. 117° und 94°, über (B. **29**, 813). Mit substituirten Benzaldehyden wurden substituirte Benzalmalonsäuren erhalten, z. B. **o-Nitrobenzalmalonsäure**, welche durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak in β-Carbostyrilcarbonsäure über geht (B. **21**, R. 253; **31**, 2596). **α-Cyanzimmtsäure**, *Halbnitril der Benzalmalonsäure* $C_6H_5CH:C<{CO_2H \atop CN}$, F. 180°, entsteht aus Benzaldehyd mit Cyanessigsäure in der Wärme, oder beim Aufkochen mit Cyanacetylchlorid. Geht beim Erhitzen in Zimmtsäurenitril über (S. 355). Methyl- und Aethylester, F. 70° und 50°. Eine grössere Anzahl Halbnitrile von ungesättigten aromatischen Malonsäuren verwandter Constitution sind durch Combination der leichter zugänglichen aromatischen Aldehyde mit Cyanessigsäure erhalten worden (B. **27**, R. 262). Nitrilsäureamid, Dinitril und Diamid der Benzalmalonsäure, F. 123°, 87°, 190° sind ebenfalls synthetisch durch Condensation von Benzaldehyd mit Cyanacetamid, Malonitril, Malonamid dargestellt worden (B. **28**, 2251; **35**, 1320). Benzalbarbitursäure $C_6H_5.CH:C<{CO.NH \atop CO.NH}>CO$ entsteht sehr leicht aus Benzaldehyd und Malonylharnstoff (B. **34**, 1340).

**α-Carbostyrilcarbonsäure** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:C.CO_2H \\ [2]NH.CO\end{cases}$ entsteht aus o-Amidobenzaldehyd beim Erhitzen mit Malonsäure auf 120° und aus o-Nitrobenzalmalonsäure (s. o.) (B. **21**, R. 353). Das Silbersalz gibt beim Erhitzen Carbostyril.

**α-Cumarincarbonsäure** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:C.CO_2H\\ [2]O-CO\end{cases}$, F. 187°, zerfällt bei 2... in $CO_2$ und Cumarin (S. 362). Sie entsteht aus Salicylaldehyd, Malon... und Eisessig oder Aminbasen (B. **31**, 2593, 2597), sowie aus **α-Cyancum...** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH:C.CN\\ [2]O-CO\end{cases}$, F. 182°, das man mit verdünnter Schwefelsäure aus o-Oxy-**benzaldicyanessigester** $HO[2]C_6H_4CH[CH(CN).CO_2C_2H_5]_2+\frac{1}{2}H_2O$, F. 1..., dem Condensationsproduct von Salicylaldehyd und Cyanessigester, gewinnt (B. **27**, R. 576). Vgl. auch **β-Oxy-α-cumarincarbonsäureester** (S. 338).

**Cinnamylidenmalonsäure**, *Phenylbutindicarbonsäure* $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$, F. 208°, ist gelb gefärbt, geht aber beim Belichten in eine farblose, dimere Modification über, die durch Oxydation α-Truxillsäure (S. 3..) liefert, daher wie letztere wahrscheinlich den Tetramethylenring enthält; durch conc. Schwefelsäure wird die gelbe, monomoleculare Form wiederhergestellt (B. **35**, 2411; C. 1902 II, 1047). Beim Erhitzen spaltet die Cinnamyliden-malonsäure $CO_2$ ab und gibt ein Gemisch von isomeren Formen der Cinnamylidenessigsäure (S. 367). Methyl- und Aethylester, F. 67° und 36°. Die Cinnamylidenmalonsäure gibt durch Reduction mit Na-amalgam: **1,4-Hydrocinnamylidenmalonsäure** $C_6H_5CH_2CH:CH.CH(COOH)_2$, F. 107° u. Z., welche durch Erwärmen mit Natronlauge in die isomere **3,4-Hydrocinnamylidenmalonsäure** $C_6H_5CH_2CH_2CH:C(COOH)_2$, F. 116° u. Z., umgelagert wird (A. **306**, 259). **Cinnamylidencyanessigsäure** $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CN)COOH$, F. 212°. **Piperonylenmalonsäure** $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$ schmilzt bei 205° unter Zerfall in $CO_2$ und Piperinsäure (S. 367) (B. **28**, 11..).

**Phenylallylmalonsäure** $C_6H_5C(CH_2CH:CH_2)(COOH)_2$, F. 145° u. Z.; ihr Ester entsteht aus Phenylmalonsäureester mit Allyljodid (B. **29**, 2600).

**Phenylmaleinsäure** $\begin{matrix}CH.CO_2H\\ C_6H_5.C.CO_2H\end{matrix}$ verwandelt sich schon unter 100° in ihr Anhydrid, F. 119°, das aus Phenylbernsteinsäure mit Brom und PBr₃ beim Behandeln der Reactionsmasse mit Wasser neben Phenyläpfelsäure entsteht (B. **23**, R. 573).

**β-Cumarincarbonsäure** $C_6H_4\begin{cases}C(COOH):CH\\ O\text{———}CO\end{cases}$, F. 180°, wird erst bei der trockenen Destillation ihres Ag-Salzes in $CO_2$ und Cumarin zerlegt; ihr Aethylester, F. 78°, entsteht aus Phenol, Oxalessigester und $SO_4H_2$ (B. **34**, 42.); aus Resorcin, Oxalessigester und Natriumalkoholat entsteht **Umbelliferon-β-carbonsäure**, *Resorcyl-Maleïnsäurelacton* $HOC_6H_3\begin{cases}C(COOH):CH\\ O\text{———}CO\end{cases}$, F. 2.. (B. **34**, 381).

**Phenylitaconsäure** $\begin{matrix}C_6H_5.CH:C.CO_2H\\ CH_2CO_2H\end{matrix}$, F. 180° u. Z., Dimethylester, Kp.₁₉ 186°, entsteht 1. aus Bernsteinsäureester, Benzaldehyd und Natriumaethylat (vgl. A. **305**, 49; C. 1903 II, 496), 2. aus Phenylparaconsäureester und Natriumaethylat. Sie geht beim Schmelzen, am besten unter vermindertem Druck, in Wasser und ihr Anhydrid, F. 165°, über, das sich bei jedesmaligem Schmelzen zu einem geringen Theil in das isomere **Phenylcitraconsäureanhydrid**, F. 60°, verwandelt (A. **305**, 26). Mit Wasser entsteht aus letzterem die **Phenylcitraconsäure**, F. 105° bis 108°. Setzt man die Phenylcitraconsäure in Chloroformlösung unter Zusatz von wenig Brom dem Sonnenlicht aus, so lagert sie sich

zu **Phenylmesaconsäure**, F. 212°, um. Beim Kochen mit Natronlauge werden diese isomeren Säuren zum Theil in eine vierte isomere Säure, die **Phenylaticonsäure**, F. 149—151°, umgewandelt (vgl. Bd. I und A. **304**, 130; **305**, 35; **330**, 292).

**Cumarinpropionsäure** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH{=}C.CH(CH_3)CO_2H \\ [2]O{-\!-\!-}CO\end{cases}$, F. 171°, entsteht neben o-Oxyphenylmethylisocrotonsäure aus Salicylaldehyd, brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid. Sie geht bei der Destillation in α-Aethylcumarin über (A. **255**, 285).

**Methylphenylitaconsäure** $C_6H_5C(CH_3){=}C(CO_2H).CH_2CO_2H$, F. 161 bis 163° u. Z., entsteht aus Bernsteinsäureaethylester, Acetophenon und Natriumaethylat in Aether; Anhydrid, F. 114°. Diese Säure lässt sich in ähnlicher Weise wie die Phenylitaconsäure (s. o.) in verschiedene Isomere umwandeln (A. **308**, 118).

**Styrylbernsteinsäure**, *Cinnamenylbernsteinsäure* $C_6H_5CH:CH.CH(COOH).CH_2COOH$, F. 173°, wird durch Verseifung des Einwirkungsproductes von alkoholischem Cyankali auf Cinnamylidenmalonsäureester erhalten (vgl. Phenylbernsteinsäure S. 337 und A. **306**, 254).

**Cinnamylidenbernsteinsäure**, *Styrylitaconsäure, Cinnamenylitaconsäure* $C_6H_5CH:CH.CH:C(COOH)CH_2COOH$, F. 215—218° u. Z., aus Zimmtaldehyd, Bernsteinsäureester und Na-aethylat, wird durch Na-amalgam zu Phenaethylidenbrenzweinsäure $C_6H_5CH_2CH:CHCH(COOH)CH_2COOH$, F. 112°, reducirt; letztere Säure lagert sich beim Kochen mit Natronlauge zu Phenaethylitaconsäure $C_6H_5CH_2CH_2CH:C(COOH).CH_2COOH$, F 153°, um (B. **34**, 2188; vergl. übrigens A. **331**, 151).

**Phenylglutaconsäure** $C_6H_5C(CH_2COOH):CHCOOH$, F. 154°, aus dem Condensationsproduct von Phenylpropiolsäureester und Natriummalonsäureester; Ester, $Kp._{11}$ 187°, gibt mit Ammoniak *γ-Phenyl-α,α₁-dioxypyridin* (C. 1899 I, 1081; B. **27**, R. 163).

**Benzalglutarsäure** $C_6H_5CH:C(CO_2H)CH_2CH_2COOH$, F. 177° (A. **282**, 338; B. **31**, 2004).

**Benzylglutaconsäureester** $C_6H_5CH_2CH(COOH)CH:CHCOOH$, F. 145° (A. **222**, 261). Aethylester, $Kp._{10}$ 203°, gibt mit wässerigem Ammoniak bei 100°: *Benzyldioxypyridin* (B. **26**, R. 318).

13. Phenylolefintricarbonsäuren: **Phenylcarboxyaconitsäureester** $C_6H_5C(CO_2C_2H_5)_2C(CO_2C_2H_5):CHCO_2C_2H_5$ und **Benzylcarboxyaconitsäureester** aus Phenyl- und Benzylmalonester mit Chlorfumarester (C. 1902 II, 888).

14. Phenylenoxyolefindicarbonsäuren. In demselben Verhältniss, wie Methylenphtalid und Isocumarin, stehen Phtalylessigsäure und Isocumarincarbonsäure zu einander. Phtalylessigsäure und ihre Homologen wurden durch Anwendung der Perkin'schen Reaction (S. 354) auf Phtalsäureanhydrid erhalten:

**Phtalylessigsäure** $C_6H_4\begin{cases}C{=}CH.CO_2H \\ \quad\diagdown \\ COO\end{cases}$ schmilzt über 260° unter Zersetzung, sie zerfällt bei der Destillation unter stark vermindertem Druck in $CO_2$ und Methylenphtalid (S. 367). Mit Alkali im Ueberschuss gibt sie o-Carbobenzoylessigsäure (S. 341), mit Wasser erhitzt $CO_2$ und o-Acetylbenzoësäure. Beim Erhitzen mit Ammoniak geht sie in Phtalimidessigsäure über, ähnlich reagiren Alkylamine. Durch Natriummethylat wird die Phtalylessigsäure in das Na-Salz der isomeren Diketohydrindencarbonsäure (s. d.) umgelagert (B. **26**, 953).

**Isocumarincarbonsäure** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH{=}C{-}CO_2H \\ [2]CO{-}O\end{cases}$, F. 237°, entsteht aus o-Carbophenylglycerinsäurelacton (S. 341) beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100°. Siehe auch Isocumarin. Mit Ammoniak geht sie leicht in **Isocarbostyrilcarbonsäure** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH{=}C.CO_2H \\ [2]CO-NH\end{cases}$, F. 320°, über (B. **25**, 1138); durch Kochen mit Natronlauge wird sie in o-Toluylsäure und Oxalsäure gespalten (B. **25**, R. 770). Ueber die Bildung von γ-Oxyisocarbostyrilcarbonsäureester aus Phthalylglycocollester s. S. 307.

15. Phenylenoxyolefintricarbonsäuren. **Phtalylmalonsäureester** $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}C(CO_2C_2H_5)_2 \\ \quad\diagdown \\ [2]COO\end{cases}$, F. 74°, entsteht neben Phtalyldimalonsäureester (S. 342) aus Phtalylchlorid und Natriummalonsäureester (A. **242**, 46). **Phtalylcyanessigester** $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}C(CN)CO_2C_2H_5 \\ \quad\diagdown \\ [2]COO\end{cases}$, F. 175°, entsteht aus Phtalylchlorid und Natriumcyanessigester (B. **26**, R. 370).

## B. Einkernige hydroaromatische Substanzen, Hydrobenzolderivate.

In der Einleitung zu den carbocyclischen Verbindungen wurde darauf hingewiesen, dass die Behandlung der hydroaromatischen Substanzen die Kenntniss der aromatischen Substanzen voraussetzt (S. 2). In der That waren bei den aromatischen Verbindungen zahlreiche Reactionen, besonders Additionen, zu erwähnen, die zu hydroaromatischen Verbindungen führen. Manche Körper, die bei den aromatischen Verbindungen abgehandelt wurden, es sei nur an die Chinone (S. 200) erinnert, ist man geneigt, als Abkömmlinge hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe aufzufassen. Auch haben wir bei den Fettkörpern Reactionen zur Synthese hydroaromatischer Substanzen kennen gelernt, die uns jetzt wieder begegnen werden. Die S. 4 besprochenen Methoden der Ringbildung bei Cycloparaffinen finden zum Theil auch beim Aufbau der hydroaromatischen Substanzen Verwendung.

An die hydroaromatischen Verbindungen reihen wir als besonderes Kapitel die Terpene und Campher, welche zu den hydrirten m- und p-Cymolen in naher Beziehung stehen.

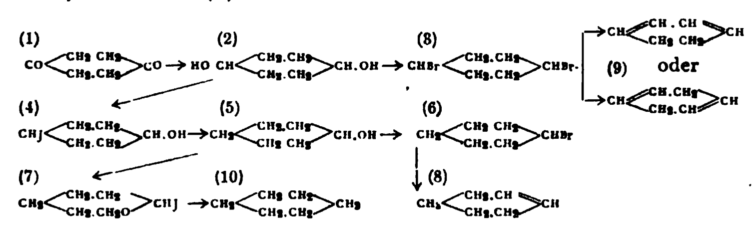
### 1. Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe.

Der Grundkohlenwasserstoff der hydroaromatischen Substanzen ist das Hexahydrobenzol, zu dem sich Tetra- und Dihydrobenzol ähnlich verhalten, wie ein Olefin und ein Diolefin zu dem Paraffin mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Im chemischen Verhalten gleichen die Hexahydrobenzole, die mit Olefinen von gleicher Kohlenstoffatomzahl isomer sind, den Paraffinen, sie gehören zu den Cycloparaffinen (vgl. S. 1), die Tetrahydrobenzole gehören zu den Cycloolefinen, die Dihydrobenzole zu den Cyclodiolefinen, während das Benzol selbst, wenn man die von Aug. Kekulé für dasselbe angenommene Formel bevorzugt, das denkbar einfachste Cyclotriolefin ist (vgl. S. 2).

Die Reduction des Benzols zu Hexahydrobenzol wurde zuerst 1867 von Berthelot ausgeführt. Rein erhielt Baeyer 1894 das Hexahydrobenzol im Verlaufe einer Untersuchung, bei der er die einfachsten Vertreter der hydroaromatischen Substanzen, das Hexahydrobenzol, das Tetrahydrobenzol und das Dihydrobenzol, aus dem p-Diketohexamethylen, dem Spaltungsproduct des Succinylobernsteinsäureesters (S. 397) bereiten lehrte. Vor der Einzelbeschreibung der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe möge diese wichtige Versuchsreihe an der Hand einer schematischen Darstellung kurz besprochen werden. Die eingeklammerten Zahlen neben den Namen beziehen sich auf die Formeln des Schemas.

Durch Reduction geht p-Diketohexamethylen (1) in Chinit (2) über, aus dem mit Bromwasserstoff: p-Dibromhexamethylen (3), mit Jodwasserstoff neben p-Dijodhexamethylen das Monojodhydrin (4) des Chinits entsteht, letzteres gibt bei der Reduction: Oxyhexamethylen (5), welches man einfacher aus Pimelinketon oder Ketohexamethylen (S. 383) gewinnt. Brom- und Jodwasserstoff wandeln das Oxyhexamethylen (5) in Brom- und Jodhexamethylen (6,7) um. Erhitzt man p-Dibromhexamethylen und Monobromhexamethylen mit Chinolin, so erhält man aus letzterem Tetrahydrobenzol (8), aus ersterem Dihydrobenzol (9), während Monojodhexamethylen mit Zinkstaub und Eisessig zu Hexahydrobenzol (10) reducirt wird:



Die von Stohmann bestimmten Verbrennungswärmen (V.) und die Kochpunkte des Benzols, der drei Hydrobenzole und des Hexans zeigen folgende Werthe und Unterschiede (U.):

| | | | | annähernd |
|---|---|---|---|---|
| $C_6H_6$ (V.) = 779,8 | | Kochp. 80,4° | | |
| | (U.) = 68,2 Cal. | | | (U.) = +5° |
| $C_6H_8$ » = 848,0 | | » 84—86° | | |
| | » = 44,0 » | | | » = —2° |
| $C_6H_{10}$ » = 892,0 | | » 82—84° | | |
| | » = 41,2 » | | | » = —2° |
| $C_6H_{12}$ » = 933.2 | | » 81° | | |
| | » = 58,0 » | | | » = —11°. |
| $C_6H_{14}$ » = 991,2 | | » 69° | | |

»Die aus diesen Zahlen berechneten Differenzen müssten gleich ... wenn die Uebergänge gleicher Natur wären.« Die Grösse der Unterschiede der Differenzen drückt daher auch die Grösse der Verschiedenheit der ... der Reduction verbundenen Vorgänge aus (A. 278, 115). Ueber die Verwerthung der Molecularrefraction zur Erkenntniss der Structurunterschiede dieser Kohlenwasserstoffe vgl. Brühl, B. 27, 1065.

## 1a. Hexahydrobenzole, Naphtene [Cyclohexane].

Hexahydroaromatische Kohlenwasserstoffe bilden den Hauptbestandtheil des kaukasischen Petroleums (Beilstein und Kurbatow B. 13, 1818), sie sind daher von Markownikow als Naphtene bezeichnet worden.

Die Homologen des einfachsten Hexanaphtens werden auch Heptnaphtene, Octonaphtene, Nononaphtene u. s. w. genannt. Neben diesen Hexahydrobenzolen finden sich im kaukasischen Petroleum auch isomeren Alkylpentamethylene (S. 11) (vgl. hierzu B. 31, 1803; Ch. Zt. ... 900; A. 324, 1).

Auch im Braunkohlentheer und Schiefertheer sowie in den durch Destillation von Colophonium bereiteten *Harzölen* sind Hexahydrobenzole aufgefunden worden. Künstlich entstehen sie durch Reduction der Benzolkohlenwasserstoffe am besten, indem man letztere in gasförmigem Zustande mit Wasserstoff gemischt über fein vertheiltes Nickel bei Temperaturen von 180—250° leitet (Sabatier und Senderens, C. 1901 I, 502, 817; II, 201). Leichter erhält man die Hexahydrobenzole durch Reduction ihrer Halogensubstitutionsproducte. Der Aufspaltung durch Wasserstoff setzt das Hexahydrobenzol einen grossen Widerstand entgegen (A. 278, ...

Bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure als Reductionsmittel der Benzolkohlenwasserstoffe scheinen bei erhöhter Temperatur durch einen Isomerisationsprocess die mit den Hexamethylenen isomeren Alkylpentamethylene zu entstehen, so neben Hexamethylen das Methylpentamethylen (B. 30, 1214; A. 324, 5).

Die Hexahydrobenzole unterscheiden sich von den mit ihnen isomeren Olefinen durch ihr höheres specifisches Gewicht und die Unfähigkeit, Brom zu addiren. Wie die Paraffine werden sie durch Chlor zunächst in Monochlorsubstitutionsproducte verwandelt, aus denen man Ester von einsäurigen Alkoholen, Amine und Tetrahydrobenzole nach bekannten Methoden bereiten kann. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entstehen Nitrosubstitutionsproducte; besonders leicht werden tertiäre H-Atome durch die $NO_2$-Gruppe ersetzt (A. 301, 154; 302, 1; C. 1899 I, 176). Durch Einwirkung von Brom und Aluminiumbromid geben die Hexahydrobenzole Substitutionsproducte aromatischer Kohlenwasserstoffe.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Hexahydro-benzol**, F. 6,4° | Kp. 81°, | $D_{20}$ 0,7788 | (B. 34, 2799) |
| — **-toluol** | Kp. 100°, | $D_{20}$ 0,7694 | (C. 1901 II. 201) |
| — **-o-xylol** | Kp. 126°, | $D_{20}$ 0,7733 | |
| — **-m-xylol** | Kp. 121°, | $D_{18}$ 0,7736 | |
| — **-p-xylol** | Kp. 120°, | $D_{20}$ 0,7690 | |
| — **-aethylbenzol** | Kp. 130°, | $D_{20}$ 0,7772 | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Hexahydro-propylbenzol** F. 6,4° . . | Kp. 156°, | $D_{20}$ 0,7865 | (B. **34**, 2035) |
| — -mesitylen . . . . | Kp. 138°, | D. 0,7867 | (C. 1901 II, 201) |
| — -pseudocumol . . . | Kp. 143°, | $D_{18}$ 0,7807 | |
| — -s-dimethylaethylbenzol | Kp. 169°, | $D_{20}$ 0,7929 | (C. 1899 I, 176) |
| — -cymol . . . . . . | Kp. 167° | s. Terpene. | |

Von diesen Kohlenwasserstoffen sind Hexahydrobenzol (B. **28**, 1234; A. **302**, 2), Hexahydrotoluol, Hexahydro-m-xylol, Hexahydropseudocumol und s-Dimethylaethylnaphten im Naphta des kaukasischen Petroleums, Hexahydrotoluol, Hexahydro-m-xylol, Hexahydrocumol, Hexahydrocymol im Harzöl gefunden worden. Die meisten wurden ferner durch Reduction der entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe nach der oben angegebenen Methode dargestellt.

**Hexahydrobenzol,** *Naphten, Hexamethylen, Cyclohexan*

$CH_2\left<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}\right>CH_2$ entsteht auch durch Reduction von Benzol, von Jodhexamethylen (S. 375) und durch Einwirkung von Natrium auf synthetisches Hexamethylenbromid. Das reine Hexamethylen ist eine benzinähnlich riechende Flüssigkeit. Es liefert beim Erhitzen mit Brom auf 150° sym-Tetrabrombenzol; durch Erwärmen mit Salpetersäure (D. 1,42) wird es zu Adipinsäure oxydirt (A. **324**, 3).

**Hexahydrotoluol,** *Heptanaphten, Methylcyclohexan* ist auch aus Suberylalkohol (S. 19) mit JH bei 140° (B. **25**, R. 858) und aus Perseït (s. Bd. I) erhalten worden; ferner aus dem synthetischen Methylhexamethylenketon unter Vermittelung des entsprechenden Alkohols (B. **29**, 731). Es liefert mit Brom und Aluminiumbromid Pentabromtoluol, F. 282°.

**Hexahydro-m-xylol,** *Octonaphten* [1,3-*Dimethylcyclohexan*] entsteht auch aus Camphersäure, aus Heptanaphtencarbonsäure mit JH (A. **225**, 110; B. **24**, 2718; **25**, 920) und aus Hexahydro-2,6-dimethylphenol (S. 380); aus optisch aktivem 1,3,3-Dimethylcyclohexanol (S. 381) wurde der Kohlenwasserstoff in schwach rechtsdrehender Form, $[\alpha]_D = +0,8°$, erhalten (B. **35**, 2680). **Hexahydro-p-xylol** ist synthetisch vom Dimethylsuccinylobernsteinester (S. 397) aus gewonnen worden (B. **31**, 3206).

**Hexahydropseudocumol,** *Nonaphten*, 1,3,4-*Trimethylhexamethylen*, aus dem Hexahydrotrimethylphenol (B. **29**, 215), gibt mit Br und Aluminiumbromid Tribrompseudocumol. **Hexahydropropylbenzol,** *Hexahydrocumol* ist auch aus Chlorhexamethylen, Propyljodid und Zink synthetisirt worden.

1,3-**Methylisopropylcyclohexan,** sym. *Menthan*, Kp. 167°, durch Reduction seines Jodsubstitutionsproducts. [1,3]-**Diaethylhexahydrobenzol,** Kp. 170°, $D_{22}$ 0,7957, aus Hexahydro-2,6-diaethylphenol (S. 380).

**Halogensubstitutionsproducte der Hexahydrobenzole.** Bildungsweisen: 1. Durch Substitution von Chlor aus Hexahydrobenzolen. 2 Durch Addition von Halogen und Halogenwasserstoff an Di- und Tetrahydrobenzole. 3. Durch Addition von Halogen an Benzole und Halogenbenzole (S. 54). 4. Aus Oxyhexahydrobenzolen durch Austausch der Hydroxylgruppe gegen Halogen.

Durch die Bildungsweise 3. ist man mit eigenthümlichen Isomerieerscheinungen bekannt geworden. Man fand zwei isomere Benzolhexachloride, zwei isomere Chlorbenzolhexachloride. Die Ursache dieser Isomerie ist man geneigt in der verschiedenen Stellung der angelagerten Halogenatome zu der

Kohlenstoffringebene zu sehen, ähnlich wie bei den isomeren Trithioaldehyden (Bd. I) und den isomeren Tri-, Tetra- und Pentamethylendicarbonsäuren S. L 10, 16) (vgl. dagegen C 1898 I, 205).

**Chlorhexamethylen,** *Chlorcyclohexan*, *Chlornaphten* $C_6H_{11}Cl$. Kp. 14. **Jodhexamethylen** $C_6H_{11}J$, Kp. 192°, $Kp_{10}$ 69° (A. **302**, 11; B. **34**. **Bromhexamethylen** Kp. 162°, aus Hexahydrophenol (S. 380). Verschiedene **Di-, Tri- und Tetrachlorhexamethylene** sind neben Monochlorhexamethylen durch Chloriren von Hexamethylen bei 0° erhalten worden, sie liefern mit Kalilauge Cyclohexen, Chlorcyclohexen, Cyclohexadiën, Benzol und Chlorbenzol 10, 16) (C. 1903 II, 664).

*α*- oder **trans-Benzolhexachlorid** $C_6H_6Cl_6$, F. 157°, $Kp_{36}$ 2 unter Zerfall in 3HCl und as-Trichlorbenzol (S. 56). *β*- oder **cis-Benzolhexachlorid** schmilzt und sublimirt gegen 310°. Das *α*-Benzolhexachlorid wurde aus Benzol und Chlor im Sonnenlicht erhalten (1825 Faraday, 1835 Mitscherlich, Pogg. A. **35**, 370). *α*- und *β*-Benzolhexachlorid entstehen beim Einleiten von Chlor in siedendes Benzol (1884 Meunier. B. R 149; **19**, R. 348) oder noch besser in ein Gemisch von Benzol und procentiger Natronlauge. Man trennt die *α*-Verbindung durch Destillation Wasserdampf von der wenig flüchtigen *β*-Verbindung (B. **24**, R. 632) oder durch Chloroform von der viel schwerer löslichen β-Verbindung. Von den beiden Modificationen ist die β-Verbindung die widerstandsfähigere, sie verwandelt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali weit schwieriger in as-Trichlorbenzol als die *α*-Verbindung, gegen alkoholisches Cyankalium ist sie unempfindlich, während beim Kochen mit diesem Reagens die *α*-Verbindung in as-Trichlorbenzol übergeht. In alkoholischer Lösung geht die *α*-Verbindung mit Zink in Benzol über (Z. f. Ch. 1871 N. F. **7**, 284, 293).

*α*- und *β*-**Chlorbenzolhexachlorid** $C_6H_5Cl_7$, F. 146° und 260°, liefern mit alkoholischem Kali 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol (A. **141**, 101; B. **25**, 1,2,4-**Trichlorbenzolhexachlorid** $C_6H_3Cl_9$, F. 95°. **o-Xylolhexachlorid** $C_6H_4(CH_3)_2Cl_6$, F. 194°, Kp. 260—265° (C. 1898 I, 1019).

**Benzolhexabromid** $C_6H_6Br_6$, F. 212°, entsteht aus Benzol und Brom im Sonnenlicht und durch Einwirkung von Brom auf kochendes Benzol. Bei der BrH-Abspaltung gibt es 1,2,4-Tribrombenzol (Pogg. A. **35**, 374). Es ist isomorph mit *α*-Benzolhexachlorid (B. **18**, R. 553; C. 1898 I, 834).

## 1b. Tetrahydrobenzole, Naphtylene *[Cyclohexene]*.

Tetrahydrotoluol ist neben Hexahydrotoluolen und ähnlichen Kohlenwasserstoffen in der Harzessenz aufgefunden worden. Aus den Hexahydrobenzolen können Tetrahydrobenzole durch Einführung von Cl und Abspaltung von ClH erhalten werden. Zu den Tetrahydrobenzolen gehören aus Terpenen und ihren Abkömmlingen erhaltene Kohlenwasserstoffe, wie *Carvomenthen* und *Menthen* (S. 408).

**Tetrahydrobenzol** $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH$, Kp. 83—84° (s. S. 375) aus Monobrom- oder Monochlorhexamethylen (s. o.) durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder Chinolin (A. **302**, 27), aus Cyclohexanol durch Erhitzen mit Oxalsäure (B. **34**, 3252) erhalten. Es ist eine farblose, petroleumähnlich, weniger lauchartig, als das Dihydrobenzol riechende Flüssigkeit, die durch concentrirte Schwefelsäure gelb gefärbt wird. Dichlorid, Kp. 1 Dibromid, zersetzt sich bei der Destillation. Nitrosochlorid, F. 1 Nitrosat $NO.C_6H_{10}O.NO_2$ F. 150° u. Zers. (A. **278**, 107).

**Tetrahydrotoluol,** *Methylcyclohexen* $C_6H_9.CH_3$; es sind drei durch die Lage der Doppelbindung stellungsisomere Kohlenwasserstoffe dieser Formel möglich, von denen zwei asymmetrische C-Atome enthalten, dementsprechend wurden, aus den Methylhexanolen durch $H_2O$-Abspaltung, aus den Methylcyclohexyljodiden durch HJ-Abspaltung, in Kochpunkt, optischem Drehungsvermögen etc. unterschiedene Tetrahydrotoluole erhalten (B. **34**, 3252; **35**, 2492, 2822; C. 1903 II, 289; A. **329**, 368).

Verschiedene homologe Tetrahydrobenzole wurden aus entsprechenden Hexahydrophenolen (S. 380) durch Abspaltung von Wasser mittelst $P_2O_5$ oder Chlorzink erhalten: **1,3-Dimethyl-** und **Methylisopropyl-tetrahydrobenzol,** Kp. 124° und 169° (A. **297**, 113), **1,3,3-Trimethyl-Δ⁵-tetrahydrobenzol, α-Cyclogeraniolen,** $\begin{matrix} CH_3\ddot{C}.CH_2.C(CH_3)_2 \\ \dot{C}H.CH_2.CH_2 \end{matrix}$ Kp. 139–141°, wird neben dem isomeren β-*Cyclogeraniolen* aus dem olefinischen Terpen:Geraniolen (S. 403) durch Behandlung mit Schwefelsäure gebildet, entsteht auch aus dem synthetischen Dimethylheptenol $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.CH:C(CH_3)_2$ durch Kochen mit Phosphorsäure (B. **37**, 848), sowie aus dem dem Dihydroisoacetophoron (S. 383) entsprechenden Alkohol durch Behandlung mit Chlorzink; gibt ein schwer lösliches Nitrosochlorid und Nitrosat (A. **324**, 97, 112).

## 1 c. Dihydrobenzole [*Cyclohexadiëne*].

Zu den Dihydrobenzolen gehören wahrscheinlich einige der in der Natur vorkommenden Terpene, denen die künstlich dargestellten Vertreter der Dihydrobenzole im Verhalten sehr ähnlich sind.

Von der Gewinnung des einfachsten hierher gehörigen Kohlenwasserstoffs, des Dihydrobenzols 1. aus Succinylobernsteinsäureester war bereits oben (S. 375) die Rede. Auf demselben Wege wurden aus Mono- und Di-alkylsuccinylobernsteinsäureestern Monoalkyl- und p-Dialkyldihydrobenzole bereitet (B. **26**, 232).

2. Dihydrobenzole und alkylirte Dihydrobenzole sind ferner durch Destillation der Phosphate von Diaminohexahydrobenzolen im $CO_2$-Strom, eventuell unter vermindertem Druck, dargestellt worden (A. **328**, 88).

3. Eine dritte Methode zur Darstellung von Dihydrobenzolen beruht auf Umformung der durch Condensation von δ-Ketonsäureestern gewonnenen Dihydroresorcinabkömmlinge (S. 384). Die Dihydroresorcine geben durch Reduction zweiwerthige Alkohole, welche durch Abspaltung von 2 $H_2O$ in Dihydrobenzole überzuführen sind; bisher wurde auf diesem Wege nur ein Phenyldihydrobenzol (S. 445) dargestellt (A. **289**, 137).

Die Dihydrobenzole haben meist scharfen Geruch, polymerisiren sich leicht und verharzen. Mit conc. Schwefelsäure geben sie Färbungen.

**Δ1,3 Dihydrobenzol,**[1] *Cyclohexadiën* $CH\begin{matrix} \diagup CH—CH \diagdown \\ \diagdown CH_2—CH_2 \diagup \end{matrix}CH$, Kp. 81,5°, aus 1,3-Diaminohexamethylenphosphat durch Destillation, aus 1,3-Dichlorhexamethylen durch Erhitzen mit Chinolin neben geringen Mengen des isomeren

[1]) Die Stellung der Doppelbindungen in Cyclo-olefinen und -diolefinen wird durch Δ mit einem Zahlenindex bezeichnet: $\Delta^1$ gibt an, dass C-Atom 1 mit C-Atom 2, $\Delta^{1,3}$, dass C-Atom 1 mit C-Atom 2 und C-Atom 3 mit C-Atom 4 doppelt gebunden ist.

$\Delta^{1,4}$Dihydrobenzols $CH\lessgtr^{CH—CH_2}_{CH_2—CH}\gtrless CH$, Kp. 81,5⁰, welches als Hauptproduct aus 1,4-Diamido- und Dichlorhexamethylen entsteht; die 1,4-Form gibt ein flüssiges, die 1,3-Form ein festes Tetrabromid, F. 184⁰. Das aus 1,4-Dibromhexamethylen entstehende Dihydrobenzol ist ein Gemisch beider Isomeren (A. 328, 105).

$\Delta^{1,3}$Dihydrotoluol $C_6H_7.CH_3$, Kp. 111⁰, aus m-Diamidohexahydrotoluol-phosphat, gibt durch Oxydation mit $MnO_4K$: Methyldioxyhexamethylenketon oder Methylcyclohexanondiol (S. 383) und weiterhin Bernsteinsäure und Oxalsäure, wodurch seine Constitution bestimmt ist (B. 35, 1166).

1,1-Dimethylcyclohexadiën s. B. 36, 2692.

Dihydro-o-xylol, *Cantharen* $C_6H_6(CH_3)_2$, Kp. 135⁰, entsteht aus Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4$, einem Umwandlungsproduct des Cantharidins, durch Destillation mit Aetzkalk. Es riecht terpentinartig und verharzt an der Luft (Piccard 1879, B. 25, 2453; A. 328, 115).

Dihydro-m-xylol, Kp. 129⁰, $D_{18}$ 0,8203, aus Hexahydro-m-xylylendiamin-phosphat; ein anscheinend isomeres Dihydro-m-xylol, Kp. 133⁰, $D_{20}$ 0,8275, ist aus Methylheptenon $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2COCH_3$ (S. 403) durch Condensation mittelst $ZnCl_2$, sowie aus 3-Methyldihydrobenzolessigsäure (S. 391) erhalten worden.

Dihydro-p-xylol, Kp. 134⁰. Dihydro-p-diaethylbenzol, Kp. 180⁰ bis 185⁰. Dihydro-p-methylisopropylbenzol, *Dihydro*-p-*cymol*, *Menthadiën*, Kp. 174⁰ (A. 328, 322). Dihydro-m-methylisopropylbenzol, *Dihydro*-m-*cymol*, Kp. 172 bis 174⁰ (A. 328, 117).

## 2. Ringalkohole der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe.

Zu den Ringalkoholen gehören einige früher zu den Zuckerarten gerechnete Verbindungen, der Quercit und der Inosit, sowie die bei den Terpenen beschriebenen Ringalkohole der Terpan- oder Menthangruppe (S. 409); andere wurden durch Reduction von Phenolen mit Wasserstoff und fein vertheiltem Nickel oder aus hydroaromatischen Verbindungen, meist aus den entsprechenden Ketonen erhalten, die durch Reduction secundäre, durch Umsetzung mit Magnesiumalkyljodiden (Bd. I) tertiäre Ringalkohole liefern (B. 34, 2877).

**Hexahydrophenol**, *[Cyclohexanol]* $C_6H_{11}(OH)$, F. 15⁰, Kp. 160⁰, entsteht aus Ketohexamethylen durch Reduction mit Natrium und Alkohol oder wässrigem Aether (B. 34, 2800), aus p-Jodhexahydrophenol, dem Einwirkungsproduct von Jodwasserstoff auf Chinit, durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig und aus dem Amidohexamethylen (s. u.) mit salpetriger Säure (A. 302, 20), aus Phenoldämpfen und Wasserstoff mit reducirtem Nickel bei ca. 170⁰ (C. 1904 I, 454, 727). Es riecht wie Fuselöl und ist leichter in Wasser löslich als die aliphatischen Alkohole mit 6 C-Atomen (B. 26, 229). Acetylverbindung, F. 104⁰. Mit BrH gibt es das Bromcyclohexan (S. 378).

Hexahydro-3-methylphenol, Kp. 175⁰, aus 3-Methylketo-R-hexen (S. 386); eine optisch-active d-Form, wird aus d-Methylketohexamethylen (S. 383) erhalten.

Hexahydro-2,6-dimethylphenol, Kp. 174⁰, und Hexahydro-2,6-diaethylphenol, F. 77⁰, Kp. 210⁰, und eine Reihe weiterer Homologen werden aus den entsprechenden Keto-cyclohexanen (S. 383), sowie auch aus den synthetischen Keto-R-hexenen (S. 386) erhalten, indem man letztere direct mit Natrium und Alkohol reducirt. Die Hexahydrophenole scheinen in zwei wahrscheinlich stereoisomeren Formen aufzutreten. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung

geben sie: *Keto*-R-*hexane*, durch Reduction ihrer Jodwasserstoffester mit Zinkstaub und Eisessig: *Cyclohexane*, durch Abspaltung von Wasser mittelst Phosphorpentoxyd: *Cyclohexene* (A. **297**, 113).

1-**Methylcyclohexanol**, Kp. 157°, 1,3-**Dimethyl-**, 1,3-**Aethylmethyl-** und 1,3-**Propylmethylcyclohexanol**, $Kp._{16}$ 68°, $Kp._{16}$ 81° und $Kp._{18}$ 95°, aus Cyclohexanon und 3-Methylcyclohexanon mit Magnesium-methyl, -aethyl- und -propyljodid (B. **34**, 2880).

**Hexahydrothymol**, Kp. 214°, und **Hexahydrocarvacrol**, Kp. 219°, aus Thymol und Carvacrol mit Wasserstoff und Nickel bei 180—185° bez. 195 bis 200° (C. 1904 I, 454).

*α*-1,2-**Dioxyhexahydrobenzol**, o-*Naphtenglycol* $C_6H_{10}[1,2](OH)_2$, F. 100°, Kp. 225°, wird aus Tetrahydrobenzol mit Kaliumpermanganat erhalten (A. **302**, 21). Ein isomeres β-1,2-*Cyclohexandiol*, F. 104°, Kp. 236°, entsteht aus dem Jodhydrin, o-*Jodcyclohexanol* $C_6H_{10}I(OH)$, F. 42°, welches aus Cyclohexen mit Jod und Quecksilberoxyd entsteht und mit Silberoxyd oder KOH zunächst das aethylenoxydartige Naphtylenoxyd $C_6H_{10}{>}O$, Kp. 131°, liefert; das letztere verbindet sich mit Wasser zu dem β-Naphtylenglycol, mit Bisulfit zu Cyclohexanolsulfonsäure $C_6H_{10}(OH)SO_3H$, mit Ammoniak zu o-Aminocyclohexanol $C_6H_{10}[1,2](NH_2)(OH)$, F. 66°, Kp. 219° (C. 1903 I, 711; II, 665).

**Chinit**, *[Cyclohexan*-1,4-*diol]* $HOCH{<}{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}CHOH$, cis-Form, F. 102°, trans-Form, F. 139°, bildet sich aus p-Diketohexamethylen (S. 384), wie 1892 A. v. Baeyer zeigte, bei der Behandlung mit Natriumamalgam unter Durchleiten von $CO_2$. Er schmeckt erst süss, dann bitter, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und wird durch Chromsäure zu Chinon oxydirt (B. **25**, 1038); durch Erwärmen mit 60procentiger Schwefelsäure wird er zum Theil zu einem Kohlenwasserstoff condensirt, der wahrscheinlich Phenylhexamethylen (S. 446) ist (B. **34**, 506). Der Chinit dient als Ausgangskörper zur Gewinnung der einfachen hydrirten Derivate des Benzols (B. **26**, 229); er liefert mit Jodwasserstoff das p-**Jodcyclohexanol** und p-**Dijodcyclohexan**, ersteres gibt bei der Reduction das Hexahydrophenol, letzteres das Cyclohexan (S. 377). Das p-**Dibromcyclohexan** geht leicht in *Dihydrobenzol* (S. 379) über (B. **26**, 230). 2,5-**Dimethylchinit**, aus dem entsprechenden Diketon (B. **25**, 2122).

**Phloroglucit**, s-*Trioxyhexamethylen*, [*Cyclohexan*-1,3,5-*triol*] $HOCH{<}{}^{CH_2-CH(OH)}_{CH_2-CH(OH)}{>}CH_2 + 2H_2O$, F. 184° (wasserfrei), entsteht aus Phloroglucin durch Reduction mit Natriumamalgam in annähernd neutral gehaltener Lösung (B. **27**, 357).

**Quercit**, [*Cyclohexanpentol*] $CH_2{<}{}^{CH(OH)-CH(OH)}_{CH(OH)-CH(OH)}{>}CH(OH)$, F. 235°, $[\alpha]_D = +24{,}16°$, findet sich in den Eicheln, deren wässeriger Auszug durch Vergährung mit Bierhefe von Glycosen befreit wird. Der Quercit gährt nicht mit Hefe, er geht mit HJ-Säure in Benzol, Hexan, Phenol, Chinon und Hydrochinon über (Prunier); durch Oxydation mit Salpetersäure in Schleimsäure und Trioxyglutarsäure (vgl. Bd. I); mit $MnO_4K$-Lösung liefert er neben Oxalsäure und Kohlensäure hauptsächlich Malonsäure (B. **29**, 1762).

**Inosit**, *Hexahydrohexaoxybenzol*, [*Cyclohexanhexol*] $C_6H_6(OH)_6$ ist in einer optisch inactiven, zwei activen und einer racemischen Modification bekannt.

i-**Inosit**, *Phaseomannit*, *Dambose* $C_6H_6(OH)_6 + 2H_2O$, F. 225° (wasserfrei), findet sich im Herzmuskel und im Harn bei übermässiger Wasserzufuhr, ferner in den unreifen Schnittbohnen, den Früchten von *Phaseolus vulgaris* und dem unreifen Samen der Gartenerbse. Beim Erhitzen mit HJ-Säure auf

$170^0$ bildet der i-Inosit: Phenol, Dijodphenol und Spuren von Benzol (Maquenne). Durch conc. Salpetersäure wird der i-Inosit in Di- und Tetraoxychinon (S. 205), sowie in Rhodizonsäure (S. 205) verwandelt (B. **20**, R. 4 . . **23**, R. 26). **Dambonit** $C_6H_6(OH)_4(OCH_3)_2+3H_2O$ ist der Dimethyläther des i-Inosits und findet sich im Kautschuk von Gabon. **i-Inosithexaacetat**, F. 211°.

**d-Inosit**, F. $247^0$, $[\alpha]_D = +65^0$, aus Pinit mit Jodwasserstoffsäure, verhält sich wie i-Inosit gegen Salpetersäure. **Pinit**, *Mateit* $C_6H_6(OH)_5(OCH_3)$, F. $186^0$, $[\alpha]_D = +65{,}51^0$, findet sich im Safte von *Pinus lambertina*, ferner im Kautschuk von der Liane *Mateza roritina* aus Madagaskar.

**l-Inosit**, F. $238^0$, $[\alpha]_D = -55^0$, aus Quebrachit mit Jodwasserstoffsäure, verhält sich wie i-Inosit gegen Salpetersäure **Quebrachit** $C_6H_6(OH)_5(OCH_3)$, F. $186^0$, $[\alpha]_D = -80^0$, findet sich in der Quebrachorinde.

Anhang: Unter dem Namen **Phenose** $C_6H_6(OH)_6$ (?) ist eine amorphe, an der Luft zerfliessliche Substanz beschrieben worden, die süss schmeckt, Fehling'sche Lösung reducirt und nicht zu gähren vermag. Sie wurde durch Sodalösung aus dem Additionsproduct von 3ClOH an Benzol: $C_6H_6Cl_3(OH)_3$ erhalten (A **136**, 323).

Ringalkohole des Tetrahydrobenzols: **Tetrahydrophenol** [*Cyclohexenol*] $CH{<}{}^{CH-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}CHOH$, Kp. $163^0$, entsteht durch Destillation von p-Jodcyclohexanol (S. 375) mit Chinolin.

**3. Ringamine der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe** wurden durch Reduction der Nitrohexahydrobenzole mit Zink oder Zinn und Salzsäure oder der Oxime der entsprechenden Ketone mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten. m-Diamine sind besonders auch durch Reduction der Hydroxylaminooxime, der Additionsproducte von Hydroxylamin an Cyclohexenonoxime (S. 386) darstellbar.

**Amidohexamethylen**, *Amidonaphten*, *Cyclohexylamin* $C_6H_{11}NH_2$, starke Base, Kp. $134^0$, riecht ähnlich wie Coniin; es ist wenig löslich in Wasser. Es wird aus Pimelinketoxim (S. 383) oder aus dem Nitrohexamethylen $C_6H_{11}NO_2$, Kp. $206^0$, dargestellt. Leitet man Anilindämpfe mit Wasserstoff bei 190° über reducirtes Nickel, so entsteht neben Cyclohexylamin Cyclohexylanilin $C_6H_{11}NHC_6H_5$, $Kp._{30}$ $71^0$, und Dicyclohexylamin $(C_6H_{11})_2NH$, Kp. . . (C. 1904 I, 884). Acetamidohexamethylen, F $104^0$. Benzoylverb F. 14 . wird auch durch Umlagerung des $\alpha$-Hexahydrobenzophenonoxims (s. d. erhalten (B. **30**, 2863). Phenylharnstoffabk. F. $180^0$. Phenylthioharnstoffabk. F. $147^0$ (A. **302**, 22)

1,3-**Amidomethylhexamethylen** $C_6H_{10}(CH_3)NH_2$, aus Methylcyclohexanonoxim durch Reduction erhalten, wird durch Behandlung seiner Bromverbindung mit Silberoxyd in **Methylcyclohexylhydrazin** $C_6H_{10}(CH_3)NHNH_2$ übergeführt (C. 1900 I, 653).

o-**Diamidohexamethylen** $C_6H_{10}[1,2](NH_2)_2$, Oel, Kp. 183—185°, entsteht aus dem Amid der Hexahydroanthranilsäure (S. 390) durch Behandlung mit unterbromigsaurem Alkali und darauf mit Salzsäure; mit Benzaldehyd vereinigt es sich gleich den aromatischen o-Diaminen zu Aldehydinen (S. . . (A. **295**, 187).

m-**Diamidohexamethylen**, Kp. $193^0$, riecht wie Aethylendiamin, . . sich in Wasser; durch salpetrige Säure zerfällt es in Stickstoff und Dihydrobenzol (A. **278**, 39). Diacetverbindung F. $256^0$.

p-**Diamidohexamethylen** $C_6H_{10}[1,4](NH_2)_2$, flüssig (B. **27**, 1449).

m-**Diamidohexahydrotoluol** $C_6H_9[1,3,3](CH_3)(NH_2)_2$, $Kp._{17}$ 85—. .

m-**Diamidohexahydroxylol**, $Kp._{27}$ 103 105°, m-**Diamidohexahydro-m-cymol**

Kp.$_{10}$ 103—105$^0$, aus den entsprechenden Hydroxylaminooximen. gem-**Dimethyl-3,5-diamidohexamethylen**, Kp.$_{10}$ 103—105$^0$ (A. **328**, 105). Vgl. auch die bei den Terpenen abgehandelten Ringamine der Terpan- und Menthangruppe.

### 4. Ringketone der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe.

**a. Ringketone von Hexahydrobenzolen: Pimelinketon** [*Cyclohexanon*], *Ketohexamethylen* $CH_2<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>CO$, Kp. 155$^0$, pfeffermünzartig riechendes Oel, ist 1. durch Oxydation von Hexahydrophenol (S. 380); 2. durch Reduction von Phenol unter Anwendung von Wechselströmen; 3. durch Destillation von n-pimelinsaurem Calcium (Bd. I) erhalten worden, 4. aus Nitrohexamethylen (s. o.) durch Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub (A. **302**, 18). Durch Reduction geht es in [*Cyclohexanol*] (S. 380), durch Oxydation mit Salpetersäure in *Adipinsäure* über. Oxim, F. 88$^0$, wird durch conc. Schwefelsäure in ε-Caprolactam umgelagert (s. Bd. I). Phenylhydrazon, F. 74—77$^0$, geht durch Mineralsäuren unter $NH_3$-Abspaltung in Tetrahydrocarbazol (s. d.) über (A. **278**, 100). Mit Benzaldehyd condensirt sich das Keton zu einer Dibenzylidenverbindung mit der Gruppirung $C_6H_5CH{:}C.CO.C{:}CHC_6H_5$ (vgl. S. 14 und 352).

Eine Reihe von alkylirten Ketohexamethylenen sind aus alkylirten Pimelinsäuren gewonnen worden: 2-, 3-, 4-**Methylketohexamethylen**, Kp. 166$^0$, 169$^0$ und 163—165$^0$; 2,6-**Dimethyl-** und 2,6-**Diaethylketohexamethylen**, Kp. 163$^0$ und 206$^0$, 2,4,5-**Trimethylketohexamethylen**, Kp. 191$^0$ (B. **28**, 1341, 2944; **29**, 731; A. **295**, 186).

Das 3-Methylketohexamethylen ist noch auf verschiedenen anderen Wegen erhalten worden. Es entsteht durch Oxydation mit Chromsäuremischung aus dem 3-Methylhexahydrophenol, welches durch Reduction des synthetischen 3-Methylcycloketohexens gewonnen wird (S. 380). Es entsteht ferner in optisch activer, rechtsdrehender Form durch Spaltung des Pulegons (S. 418) und schliesslich durch Spaltung des Isopulegons (S. 418) (B. **30**, 23; J. pr. Ch. [2] **61**, 477). Abbau dieses Methylcyclohexanons zu β-Methyladipinsäure und Beziehungen desselben zum m-Kresol s. B. **32**, 3338. Mit Essigester und Natrium condensirt sich das Methylketohexamethylen zu **Acetylmethylketohexamethylen** $C_6H_8O(CH_3)(COCH_3)$, Kp.$_{14}$ 122$^0$ (C. 1900 II, 35).

3,5,5-**Trimethylketohexamethylen**, *Dihydroisoacetophenon*, Kp. 189$^0$, ist aus Dihydroisoacetophorol, dem Reductionsproducte von Isoacetophoron (S. 386), durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhalten worden. 2,4,4 **Trimethylketohexamethylen**, Kp. 191$^0$, aus 2,4,4-Trimethylketo-R-hexen (S. 387). 3,6-**Methylisopropylketohexamethylen**, sym. *Menthon*, Kp. 222$^0$, wird ebenfalls durch Oxydation des entsprechenden Alkohols gewonnen.

Ringketole: Aus 3-Methylketohexamethylen mit Brom erhält man ein Methylbromketohexamethylen, welches mit Alkali sehr leicht in **Methyl-1,2-cyclohexanolon** $CH_3C_6H_8O(OH)$. Kp.$_{12}$ 86$^0$, einen α-Ketonalkohol, der Fehling'sche Lösung reducirt, übergeht (B. **35**, 2695). 3-**Methyl-1,2,3-cyclohexanondiol** $CH_3C_6H_7O(OH)_2$, F. 65$^0$, entsteht aus dem synthetischen Methylcyclohexenon (S. 386), sowie auch aus $\Delta^{1,3}$-Dihydrotoluol (S. 380) durch Oxydation mit $MnO_4K$; es liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Methylcyclohexandion (B. **35**, 1176). - 1,3-Cyclohexanonole sind als Zwischenproducte anzunehmen bei der Bildung der Cyclohexenketone aus 1,5-Diketonen der Formel $C<\begin{smallmatrix}C-COCH_3\\C-COCH_3\end{smallmatrix}$ (S. 386), welche letzteren vielleicht z. Th. bereits nach

dem Schema $C\langle{}^{C - CO\text{———}}_{C - C(OH)}\rangle{}^{CH_2}_{CH_3}$ zu formuliren sind (A. 323, 83; B. 36, 211).

Diketohexamethylene, Cyclohexandione: Die Theorie läßt drei isomere Diketohexamethylene voraussehen, von denen zwei, das Dihydroresorcin und das Tetrahydrochinon, bekannt sind, während von dem o-Diketohexamethylen bisher nur ein Methylderivat, das **1-Methyl-2,3-diketohexamethylen** $CH_3.C_6H_7O_2$, F. 65⁰, bekannt ist; es entsteht aus Methylcyclohexandiol (s. o. S. 383) durch Wasserabspaltung, riecht stark chinonartig (B. 35, 11..).

Das Dihydroresorcin hat den Character einer schwachen Säure und ist demnach vielleicht als ein ringförmiger ungesättigter Ketonalkohol aufzufassen:

**Dihydroresorcin,** 1,3-*Cyclohexandion*, m-*Diketohexamethylen*

$CH_2\langle{}^{CH_2-CO}_{CH_2-CO}\rangle CH_2$ oder $CH_2\langle{}^{CH_2-CO\text{———}}_{CH_2-C(OH)}\rangle CH$, F. 104—106⁰ u. Z.

entsteht durch Eintragen von reinem Natriumamalgam in eine kochende wässerige Resorcinlösung unter Einleiten von $CO_2$; synthetisch wird es durch Condensation von γ-Acetylbuttersäureester mit Natriumaethylat gewonnen (S. 3..). Das Dihydroresorcin ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwer löslich. Es reagirt sauer und zersetzt Alkali- und Erdalkalicarbonate und ist durch Alkohol und Salzsäure direct esterificirbar, andrerseits liefert es ein Dioxim $C_6H_8(NOH)_2 + 2H_2O$, F. **154—157⁰** (wasserfrei), das durch Reduction m-Diamidohexamethylen liefert. Durch Addition von Blausäure entsteht aus Dihydroresorcin das m-Dioxyhexahydroisophtalsäurenitril (S. 3..) (A. 278, 20; **308**, 184). $PCl_3$ erzeugt Chlorketotetrahydrobenzol $C_6H_7OCl$, $Kp._{24}$ 104⁰, $PCl_5$ dagegen Dichlordihydrobenzol $C_6H_6Cl_2$, $Kp._{29}$ 89⁰ (C. 1903 I, 1352); mit Brom entsteht 2-Bromhydroresorcin $C_6H_7O_2Br$. Durch Behandlung mit NaOBr oder Chlorkalk wird Hydroresorcin in Glutarsäure und Chloroform zerlegt (A. **322**, 245), durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160⁰ wird es zu Acetylbuttersäure gespalten (A. **294**, 2..).

Wie das Dihydroresorcin aus γ-Acetylbuttersäureester (s. o.), so entstehen Homologe des Dihydroresorcins durch Condensation ähnlicher δ-Ketocarbonsäureester. So entsteht aus dem Condensationsproduct von Aethylidenacetessigester mit Malonsäureester mittelst Natriumaethylat, Verseifung und $CO_2$-Abspaltung: **Methyldihydroresorcin,** F. **126⁰** (A. **289**, 137; **294**, 25..):

$$\begin{array}{ccccc} \overset{CH_3}{\overset{|}{CO_2RCH.CH.CHCO_2R}} & & \overset{CH_3}{\overset{|}{CO_2RCH.CH.CHCO_2R}} & & \overset{CH_3}{\overset{|}{CH_2\,CH.CH_2}} \\ | \qquad\quad | & \longrightarrow & | \qquad | & \longrightarrow & | \qquad \\ CO.CH_3\;CO_2R & & CO.CH_2.CO & & CO.CH_2.CO \end{array}$$

**Isopropyldihydroresorcin** $(CH_3)_2CH.C_6H_7O_2$, F. 82⁰ (C. 1902 II, 11..). **Phenyldihydroresorcin** $(C_6H_5)C_6H_7O_2$, F. 184⁰ u. Zers. **Styryldihydroresorcin** $(C_6H_5CH:CH)C_6H_7O_2$ aus Cinnamylidenaceton und Na-Malonester, gibt mit Chlorkalk Styrylglutarsäure (B. **36**, 2339). **Dimethyldihydroresorcin** $(CH_3)_2C:[CH_2CO]_2:CH_2$, F. 150⁰, aus Mesityloxyd und Natriummalonsäureester gibt mit NaOBr oder Chlorkalk β,β-Dimethylglutarsäure (A. **308**, 193); Halogenderivate des Dimethyldihydroresorcins s. A. **322**, 239. **Trimethyldihydroresorcin,** F. 100⁰ (C. 1900 I, 1069; 1901 I, 567).

Die homologen Dihydroresorcine reagiren gleich dem einfachen Dihydroresorcin sowohl als Diketone als auch als ungesättigte Oxyketone.

**Tetrahydrochinon,** [1,4-*Cyclohexandion*], p-*Diketohexamethylen*

$CO\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CO$, F. 78⁰, entsteht aus Succinylobernsteinsäureester durch

Verseifung und Kohlensäureabspaltung mit conc. Schwefelsäure (Baeyer, vgl. S. 375) oder Kochen mit wässerig-alkoholischer Salzsäure; beim Erhitzen des Succinylobernsteinsäureesters mit Methyl- oder Aethylalkohol auf 200° entstehen Acetale des p-Diketohexamethylens: Methylacetal, F. 81°, Aethylacetal, F. 89° (B. 34, 1344). In geringer Menge entsteht das p-Diketohexamethylen auch bei der Destillation von Calciumsuccinat. Es verbindet sich mit Natriumbisulfit und liefert ein Dioxim, F. 192°; letzteres wird durch Chlor in p-Dichlordinitrosohexamethylen $(ON)CCl(CH_2.CH_2)_2CCl(NO)$ umgewandelt, tiefblaue Krystalle, F. 108°. die durch Behandlung mit Eisessig-Salzsäure in eine farblose, bei 128—130° u. Z. schmelzende Modification umgewandelt wird (B. 35, 3101). Durch Reduction geht das p-Diketohexamethylen in *Chinit* (S. 380) über; vgl. auch α-Dioxyhexahydroterephtalsäure (S. 396).

p-**Dimethyl**-p-**diketohexamethylen**, [2,5-*Dimethyl*-1,4-*cyclohexandion*], F. 93°, aus p-Dimethylsuccinylobernsteinsäureester (B. 25, 2122).

[Cyclohexantrione.] Das Phloroglucin liefert Abkömmlinge, die sich von der Formel des 1,3,5-Trioxybenzols und solche, die sich von der Formel des 1,3,5-Triketohexamethylens ableiten. Es wurde im Anschluss an das Pyrogallol und Oxyhydrochinon (S. 196, 198) abgehandelt, ebenso die Hexaalkylabkömmlinge des Phloroglucins.

**Hexaketohexamethylen** ist wahrscheinlich das bei den Chinonen beschriebene Trichinoyl $C_6O_6 + 8H_2O$ (S. 205).

Halogensubstituirte Ringketone des Hexahydrobenzols entstehen durch andauernde Einwirkung von Chlor und Brom auf Phenole, Chinone und Oxychinone. Mehrere der Ketochloride lassen sich leicht in halogensubstituirte Ketopentenderivate umwandeln, und in hochgechlorte Fettkörper: Ketone, Ketonsäuren und Fettsäuren aufspalten (S. 39, 41).

**Heptachlorresorcin**, [*Heptachlor*-1,3-*cyclohexandion*] $CHCl<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2-CO}{CCl_2-CO}>CCl_2$, F. 50°, Kp.$_{25}$ 170°, aus Resorcin (S. 192) und Chlor in Chloroform (B. 24, 912). Aufspaltung s. S. 40.

**Chinontetrabromid**, [2,3,5,6-*Tetrabromcyclohexandion*] $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHBr.CHBr}{CHBr.CHBr}>CO$ (S. 202). **Hexachlortriketo-R-hexylen**, [*Hexachlor*-1,3,5-*cyclohexantrion*] $CCl_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-CCl_2}{CO-CCl_2}>CO$, F. 48°, Kp. 268°, aus Phloroglucin mit Chlor in Chloroform (B. 22, 1473); Aufspaltung s. S. 41.

**Pentabromdiketooxy-R-hexenhydrat** $CBr_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-CBr_2}{CO-CBr}\geqslant C.OH + H_2O$, F. 119° u. Zers. Es entsteht aus Phloroglucin mit Brom in Wasser, bildet bernsteingelbe Krystalle und ist eine starke Säure.

**Hexabromtriketo-R-hexylen** $C_6Br_6O_3$, F. 147° (B. 23, 1729).

**Tri- und Tetrachlortetraketohexamethylen** $CCl_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-CO}{CO-CO}>CCl_2$ entstehen aus Chloranilsäure und Chlor. Die entsprechenden Bromverbindungen werden aus Bromanilsäure erhalten (B. 25, 845).

**b. Ringketone von Tetrahydrobenzolen** entstehen synthetisch, indem man den Acetessigester, Acetondicarbonsäureester u. ähnl. Verb. mit Aldehydjodiden, wie Methylenjodid, oder mit Aldehyden in Gegenwart kleiner Mengen von Basen wie Diaethylamin oder Piperidin zu 1,5-Diketoncarbonsäure-

estern, wie Methylen-, Aethyliden-, Isobutylidendiacetessigester, Methylen-acetondicarbonsäureester, condensirt. Behandelt man letztere mit etwas Schwefelsäure in Aether, so gehen sie zunächst unter Ringschliessung durch Wasseraustritt zwischen einer Keto- und einer zu dieser in ε-Stellung befindlichen $CH_3$- oder $CH_2$-Gruppe in Carbonsäureester von $\Delta_2$-Keto-R-hexenen und dann durch Behandlung mit Alkalien oder verd. Säuren durch Verseifung und Abspaltung von $CO_2$ in diese Ketone selbst über (A. **289**, 131):

$$\begin{array}{ccccc} CO_2C_2H_5.CH.CO.CH_3 & & CO_2C_2H_5.CH_C.CH_3 & & CH_2_C.CH_3 \\ | & \xrightarrow{-H_2O} & |\quad\ \| & \longrightarrow & |\quad\ \| \\ CH_2 & & CH_2\ CH & & CH_2\ CH \\ | & & |\quad\ | & & |\quad\ | \\ CO_2C_2H_5.CH.CO.CH_3 & & CO_2C_2H_5.CH_CO & & CH_2_CO \end{array}$$

Aus Acetylaceton mit Aldehyden entstehen $\delta_2$-Tetraketone $(CH_3COCH_3$ $CHR(CHCOCH_3)_2$, welche durch zweimalige Ringcondensation *dicyclische* Systeme zu liefern vermögen, deren Structur noch sicherer Feststellung bedarf (B. **36**, 2136).

Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol erhält man aus den Keto-R-hexenen die gesättigten Cyclohexanole (S. 380), reducirt man aber mit Natriumamalgam in saurer Lösung, so entstehen unter Zusammentritt zweier Mol. Abkömmlinge des *Diketoperhydrodiphenyls*: aus 3-Methylketo-R-hexen bildet sich $CH_2{<}{CH_2\ CH_2 \atop CO-CH_2}{>}C(CH_3).C(CH_3){<}{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CO}{>}CH_2$. Bei der Einwirkung von 2 Mol. Hydroxylamin bilden sich durch Addition von Hydroxylamin an die primär entstehenden Ketoxime: *Hydroxylaminooxime*: aus 3-Methylketo-R-hexen entsteht 3-Methyl-3-hydroxylamino-R-hexanonoxim (B. **32**, 1514).

**3-Methyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen**, *Methylcyclohexenon*, Kp. 200°, bildet eine leichte, angenehm riechende Flüssigkeit. Sein Bromadditionsproduct zerfällt von selbst in BrH und m-Kresol. Oxim, F. 89°, liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid: m-Toluidin (A. **322**, 382); Hydroxylaminooxim, F. 84°, gibt durch Oxydation mit HgO ein Nitrosooxim. Durch Erwärmen mit conc. Kalilauge wird das 3-Methyl-R-hexenon in ein aldolartiges Polymerisationsproduct, F. 113°, verwandelt (B. **32**, 423; A. **297**, 142).

**3,5-Dimethyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen**, Kp. 211°. Sein Dibromid geht leicht in s-Xylenol (S. 171) über (A. **281**, 121). Oxim, F. 68—74°, wird durch Erhitzen mit Salzsäure in s-Xylidin umgelagert (A. **322**, 381).

**3,5,5-Trimethyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen, Isoacetophoron,** *Isophoron* $C_9H_{14}O$ = $(CH_3)_2C{<}{CH_2.CO \atop CH_2_C}{\geq}{CH \atop CH_3}$, $Kp._{10}$ 89°, entsteht durch Condensation von Mesityloxyd mit Acetessigester, Verseifung und $CO_2$-Abspaltung aus dem zunächst sich bildenden Carbonsäureester. Ferner wird es durch Condensation von Aceton mittelst Kalk, Natriumaethylat oder Natriumamid (B. **35**, 2322) erhalten. Es ist isomer mit Phoron (s. Bd. I), Campherphoron (S. 438), Isocamphoron (S. 436); Nopinon (S. 423), Camphenilon (S. 421) und Fenchocamphoron (S. 426). Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol gibt es Dihydroisophorol $C_9H_{17}(OH)$, das durch $H_2O$-Abspaltung Trimethylcyclohexen, durch Reduction seines Jodids Trimethylcyclohexan liefert. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen unter Ringspaltung verschiedene Säuren: $C_9H_{14}O_4$, $C_8H_{14}O_3$ und schliesslich $C_6H_{10}O_4$, as-Dimethylbernsteinsäure. Das Isophoron liefert zwei isomere Oxime, F. 75° und 100° (A. **297**, 187; **299**, 165, 193); das Oxim wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° in 1-Amido-3,4,5-trimethylbenzol umgelagert (A. **322**, 37

Neben dem Isophoron findet sich unter den Condensationsproducten von Aceton durch Kalk oder Natriumaethylat ein höher condensirtes Keton, das **Xyliton** $C_{12}H_{18}O$, $Kp._{14}$ $121^0$, welches wahrscheinlich durch Condensation eines weiteren Mol. Aceton mit Isophoron zu Stande kommt.

**2,4,4-Trimethyl-$\Delta^2$-keto-R-hexen,** Kp. $196^0$, durch Umformung des $\alpha$-Cyclog. raniolennitrosochlorids (S. 379), (A. **324**, 97).

**3-Methyl-5-isopropyl-$\Delta^2$-keto-R-hexen** $C_3H_7.CH<\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.C(CH_3)\end{matrix}>CH$, Kp. $244^0$. Sein Dibromid geht leicht in sym. Carvacrol (S. 172) über (B. **26**, 1089; **27**, 2347; A. **288**, 357). **3-Methyl-5-isobutyl-** und **3-Methyl-5-hexyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen,** $Kp._{22}$ $147^0$ und $167^0$ (A. **288**, 336, 344).

**4-Methyl-** und **2,4-Dimethyl-$\Delta^4$-keto-R-hexen,** Kp. $192^0$ und $194^0$, finden sich bei den Ketonen aus *Holztheer* (C. 1901 I, 611).

Als Tetraketotetrahydrobenzolderivat fassen diejenigen Chemiker, welche in den Chinonen Ketone sehen, die Rhodizonsäure (S. 205) auf.

Halogensubstituirte Ringketone von Tetrahydrobenzolen entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Phenole, Aniline, Oxybenzoësäuren u. a. m. Sie lassen sich leicht aufspalten, s. S. 39, 41:

**Heptachlorketotetrahydrobenzole** $CCl_2<\begin{matrix}CCl{=}CCl\\CHCl.CCl_2\end{matrix}>CO$ und $CCl\lessdot\begin{matrix}CCl{-}CCl_2\\CHCl{-}CCl_2\end{matrix}>CO$, $\alpha$-Verbindung F. $98^0$, $\beta$-Verbindung F. $80^0$, entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf m-Chloranilin (B. **27**, 547).

**Octochlorketotetrahydrobenzol** $CCl_2<\begin{matrix}CCl{=}CCl\\CCl_2{-}CCl_2\end{matrix}>CO$ oder $CCl\lessdot\begin{matrix}CCl{-}CCl_2\\CCl_2{-}CCl_2\end{matrix}>CO$, F. $103^0$, entsteht aus Pentachlorphenol und Chlor in Eisessig und aus Perchlor-m-oxybenzoësäure. Reductionsmittel führen es in Pentachlorphenol über (B. **27**, 550).

**Hexachlor-o-diketo-R-hexen** $CCl_2<\begin{matrix}CCl_2{-}CO\\CCl{=}CCl\end{matrix}>CO + 2H_2O$, F. $93^0$ u. Z., entsteht aus Brenzcatechin und aus o-Amidophenolchlorhydrat mit Chlor in Eisessig. Mit $SnCl_2$ wird es zu Tetrachlor-o-benzochinon (S. 200) reducirt. Aufspaltung, Umwandlung in ein Cyclopentenderivat s. S. 39. Aus o-Diamidomethylbenzolen wurden homologe o-Diketochloride erhalten (B. **27**, 560).

**Pentachlor-m-diketo-R-hexen** $CCl\lessdot\begin{matrix}CO{-}CCl_2\\CH{-}CCl_2\end{matrix}>CO$, F. $92^0$, $Kp._{25}$ $160^0$, entsteht aus Resorcin mit Chlor in Chloroform (B. **23**, 3777). Aufspaltung s. S. 40.

**Hexachlor-m-diketo-R-hexen** $CCl_2<\begin{matrix}CO{-}CCl_2\\CCl{=}CCl\end{matrix}>CO$, F. $115^0$, $Kp._{14}$ $159^0$, entsteht aus 3,5-Dioxybenzoësäure in Eisessig mit Chlor (B. **25**, 2688)

**Hexachlor-p-diketo-R-hexen** $CO<\begin{matrix}CCl_2{-}CCl_2\\CCl{=}CCl\end{matrix}>CO$, F. $89^0$, $Kp._{45}$ $184^0$, entsteht aus p-Amidophenolchlorhydrat mit Chlor in Eisessig (A. **267**, 16). Aufspaltung s. S. 40.

**c. Ringketone der Dihydrobenzole.** Von jedem der beiden Dihydrobenzole (S. 379) leitet sich ein Monoketon ab. Beide Körper sind noch nicht bekannt geworden, wohl aber hat man in dem **Tetrachlorketodihydrobenzol** $CCl\lessdot\begin{matrix}CH{-}CCl_2\\CH{=}CCl\end{matrix}>CO$ oder $CCl_2<\begin{matrix}CH{=}CCl\\CH{=}CCl\end{matrix}>CO$, F. $122^0$, und in

dem **Hexachlorketodihydrobenzol** $CCl\!<\!\begin{matrix}CCl{=}CCl\\CCl{-}CCl_2\end{matrix}\!>\!CO$, F. 106°, Chlorabkömmlinge eines oder beider Ketodihydrobenzole aufgefunden. Die erste Verbindung entsteht aus Trichlorphenol und Chlor, die zweite am bequemsten aus dem α-Heptachlorketotetrahydrobenzol (s. S. 387) beim Erhitzen (B. 27, 546), und aus Phenol, Anisol und Pentachloranilin beim Behandeln mit Chlor (B. 28, R. 53).

Ein Ketodihydro-p-cymol ist wahrscheinlich das im Anschluss an die Terpene abgehandelte Carvon.

Als von dem $\Delta^{1,4}$-Dihydrobenzol ableitbare Monoketone sind ferner die früher im Anschluss an die Phenolalkohole (S. 273) abgehandelten *Methylenchinone*, *Chinole* und die aus p-Alkylphenolen mit $CCl_3H$ und Alkali erhältlichen Substanzen (S. 275) aufzufassen:

$$R_2C{=}C\!<\!\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}\!>\!CO \qquad \begin{matrix}R\\HO\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}\!>\!CO \qquad \begin{matrix}R\\Cl_2CH\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}\!>\!CO$$

Ebenso leitet sich von den beiden Dihydrobenzolen je ein Diketon ab:

$$CH\!<\!\begin{matrix}CH-CH_2\\CH=CH\end{matrix}\!>\!CH_2\ \Delta^{1,3}\text{-Dihydrobenzol} \qquad CH_2\!<\!\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}\!>\!CH_2\ \Delta^{1,4}\text{-Dihydrobenzol}$$

$$CH\!<\!\begin{matrix}CH-CO\\CH=CH\end{matrix}\!>\!CO\ \text{o-Benzochinon, o-Diketodihydrobenzol} \qquad CO\!<\!\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}\!>\!CO\ \text{p-Benzochinon, p-Diketodihydrobenzol}$$

Bevorzugt man für die Benzochinone, die früher im Anschluss an die Phenole (S. 200—210) abgehandelt wurden, die Diketonformeln, so liegt im p-Benzochinon das p-Diketodihydrobenzol vor, und seine zahlreichen Abkömmlinge leiten sich alsdann ebenfalls vom p-Diketodihydrobenzol ab. Das o-Benzochinon würde o-Diketodihydrobenzol sein.

### 5. Hydroaromatische Aldehyde und extracyclische Ketone

sind bisher nur in geringer Zahl dargestellt worden. Zu ihnen gehört das Cyclocitral, welches zum Aufbau des wichtigen Riechstoffs Jonon dient, und der Dihydrobenzaldehyd, ein Abbauproduct des Alkaloïds Cocaïn.

**Hexahydrobenzaldehyd** $C_6H_{11}\cdot CHO$, Kp 159°, wird durch Oxydation von Hexahydrobenzylalkohol $C_6H_{11}.CH_2OH$, dem Reductionsproduct aus Hexahydrobenzoësäureester, durch Oxydation mit Chromsäure gewonnen. **Hexahydro-m-toluylaldehyd** $CH_3[3]C_6H_{10}.CHO$, Kp. 176—178°, aus Methylcyclohexylmagnesiumbromid mit Orthoameisenester (B. 37, 850).

**β-Cyclocitral,** 1,3,3-*Trimethyl-Δ*1*-tetrahydro-2-benzaldehyd*

$CH_2\!<\!\begin{matrix}C(CH_3):C{-}CHO\\CH_2{-}CH_2\!>\!C(CH_3)_2\end{matrix}$, $Kp._{10}$ 88—91°, wird aus dem acyclischen Terpenaldehyd Citral (S. 404) gewonnen, indem man letzteres mit Anilin umsetzt, und alsdann mittelst Schwefelsäure zum Ring condensirt (C. 1901 II, 716), oder die Citralydenessigsäuren (S. 404) in Cyclocitralydenessigsäure umwandelt und diese mit Kalilauge spaltet (B. 33, 3720). *β*-Cyclocitral oxydirt sich schon an der Luft zu β-Cyclogeraniumsäure (S. 391), mit Aceton und Natriumalkoholat condensirt es sich zu *β*-**Jonon** $C_6H_6(CH_3)_3CH{:}CHCOCH_3$, welches auch aus Pseudoionon (S. 404) entsteht. Isomere Trimethyltetrahydrobenzaldehyde aus Trimethyltetrahydrobenzoësäuren durch Destillation mit Calciumformiat s. C. 1903 II, 78.

**Dihydrobenzaldehyd** $C_6H_7.CHO$, $Kp._{120}$ 122°, entsteht aus Anhydroecgonindibromid (s. d.) mit Natriumcarbonat, gibt durch vorsichtige Oxydation mit Silberoxyd Dihydrobenzoësäure (S. 391) (B. 26, 454; 31, 1545).

**Hexahydroacetophenon** $C_6H_{11}.COCH_3$, $Kp._{12}$ 68°, durch Oxydation des aus Cyclohexylmagnesiumchlorids mit Acetaldehyd entstehenden Cyclohexylmethylcarbinols $C_6H_{11}CH(OH)CH_3$, $Kp._{11}$ 87° (C. 1903 II. 1...

**1,2-Methylacetylhexamethylen**, *2-Methylhexahydroacetophenon* $C_6H_{10}[1,2](CH_3)(COCH_3)$, Kp. 197—200°, durch Spaltung von Methylacetylhexamethylencarbonsäureester (S. 393), **3,6-Methylacetylcyclohexanon** $C_6H_8O[3,6](CH_3)(COCH_3)$, $Kp._{14}$ 122°, durch Condensation von 3-Methylcyclohexanon mit Essigester und Natrium (C 1901 I, 683).

## 6. Hydroaromatische Carbonsäuren.

An die hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe, Ringalkohole, Ringamine und Ringketone schliessen sich zahlreiche hydroaromatische Carbonsäuren, Oxy- und Ketocarbonsäuren. Zu den Oxycarbonsäuren gehören die Shikimisäure (S. 392) und die Chinasäure (S. 392), zu den Ketoncarbonsäuren der Succinylobernsteinsäureester (S. 397) und andere als Ausgangsmaterial für die Synthese der einfachen hydroaromatischen Verbindungen (S. 375) wichtige Ketoncarbonsäureester.

### I. Hydroaromatische Monocarbonsäuren.

Carboxylgruppen und carboxylhaltige Reste lassen sich in den Kern hydroaromatischer Substanzen nach den allgemein gültigen Methoden (s. Bd. I) einführen: 1. Durch Einwirkung von Magnesium und $CO_2$ auf aetherische Lösungen von Jodcyclohexanen (B. **35**, 2687): $C_6H_{11}J \xrightarrow[CO_2]{Mg} C_6H_{11}CO_2MgJ$.

2. Aus Cycloketonen mit Brom- oder Jodfettsäureestern und Zink, Magnesium oder Aluminium erhält man Oxycarbonsäureester, die mehr oder weniger leicht Wasser abspalten (A. **323**, 135; B. **35**, 2140; C. 1902 II, 362) z. B.:

$$CH_3C_6H_7O \xrightarrow[Zn]{BrCH_2CO_2R} CH_3.C_6H_7{<}{}^{OH}_{CH_2CO_2R} \longrightarrow CH_3C_6H_6.CH_2CO_2R$$

Methylcyclohexenon — Methyldihydrobenzolessigester.

**A1. Hexahydrobenzoësäuren, Hexamethylencarbonsäuren,** *Naphtensäuren* sind durch Reduction der kochenden amyl- oder caprylalkoholischen Lösungen der Benzoësäure und ihrer Homologen mit metallischem Natrium oder durch Reduction der Natriumsalzlösung der Benzoësäure mit Natrium im $CO_2$-Strom (B. **24**, 1865) erhalten worden (B. **25**, 3355). Nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen sind sie mit den im Erdöl von Baku vorkommenden sog. »*natürlichen Naphtensäuren*« isomer und nicht identisch (B. **27**, R. 195, 197; A. **324**, 1).

Aehnlich wie Fettsäuren aus Malonsäuren, so hat man Hexamethylenmonocarbonsäuren aus Hexamethylen-1,1-dicarbonsäuren (S. 393) durch Erhitzen bereitet. Die letzteren Verbindungen werden synthetisch dargestellt.

Die Hexamethylencarbonsäuren sind schwache Säuren, sie werden beim Erhitzen mit Jodwasserstoff zu hexahydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, *Naphtenen*, mit gleichviel C-Atomen im Molecül reducirt. Man bezeichnet sie daher auch als *Naphtensäuren*.

**Hexahydrobenzoësäure**, *Naphtensäure* $C_6H_{11}.CO_2H$, F. 31°, Kp. 232°, entsteht durch Reduction von Benzoësäure (s. d.), $\Delta_2$-Tetrahydrobenzoësäure (A. **271**, 261), p-Dimethylamidobenzoësäure (B. **27**, 2829) und Cyclohexanol-1-carbonsäure (B. **27**, 1231); ferner durch Erhitzen von Hexamethylen-1,1-dicarbonsäure, sowie aus Jodcyclohexan, Mg und $CO_2$ (B. **35**, 2688). Calciumsalz $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$. Chlorid, Kp. 179° (B. **30**, 1941). Methyl-

ester, Kp. 182°. Aethylester, Kp. 194°. Amid, F. 185°. Anilid. F. 131° ... steht durch Umlagerung des β-Hexahydrobenzophenonoxims (vgl. S. 382; B. ...

| | | |
|---|---|---|
| trans-**Hexahydro-o-toluylsäure** | F. 51°, | Kp. **241°**. |
| cis-**Hexahydro-o-toluylsäure** | flüssig, | Kp. **236°**. |
| **Hexahydro-m-toluylsäure** | flüssig, | Kp. **240°**. |
| α-**Hexahydro-p-toluylsäure** | F. 110°, | Kp. **246°**. |
| β-**Hexahydro-p-toluylsäure** | flüssig. | |
| 2,4-**Hexahydroxylylsäure** | F. 77°, | $Kp._{40}$ **156°**. |
| 3,4-**Hexahydroxylylsäure** | flüssig, | Kp. **251°**. |
| 2,6-**Hexahydroxylylsäure** | F. 72°, | Kp. **251°**. |
| 3,5-**Hexahydroxylylsäure** | flüssig, | $Kp._{15}$ **139°**. |
| **Hexahydrocuminsäure** | F. 96°. | |

Diese Säuren wurden durch Reduction der entsprechenden Benzol-carbonsäuren erhalten, die Hexahydro-m-toluylsäure und -3,5-xylylsäure auch aus Jodhexahydro-toluol und m-xylol mit Mg und $CO_2$ (B. **35**, 2... Die Hexahydro-o-toluylsäure entsteht auch aus 2-Methylhexamethylen-1,1-acetylcarbon-säureester und -1,1-dicarbonsäureester (S. 392, 393); die flüssige cis-... wird durch Reduction ihres Bromsubstitutionsproductes erhalten. Die flüssige p-Hexahydrotoluylsäure ist von der Tropilidencarbonsäure (S. 20) aus erhalten worden (J. pr. Ch. [2] **57**, 102; B. **32**, 1167; C. 1899 II, 387).

α-**Monobromhexahydrobenzoësäure**, F. 63°, und α-**Monobromhexa-hydro-o- und p-toluylsäure**, F. 97° und 71°, entstehen aus den Chloriden der entsprechenden Hexahydrosäuren mit Brom. Aus der Hexahydro-m-toluylsäure werden 2 isomere Monobromderivate, F. 118° und 142°, erhalten (B. **32**. 11...

**Hexahydroanthranilsäure**, o-*Amidohexahydrobenzoësäure* $NH_2.C_6H_{10}$. $CO_2H$, F. 274° u. Z., entsteht neben Pimelinsäure und Hexahydrobenzoësäure durch Reduction von Anthranilsäure mit Na und Amylalkohol (B. **27**. ... A. **295**, 187). **Hexahydro-m-amidobenzoësäure**, F. 269°, Aethylester, $Kp._{11}$ 123°, aus m-Amidobenzoësäure durch Reduction mit Na und Äthyl- oder Amylalkohol neben verschiedenen anderen Körpern (A. **319**, 324). **Hexa-hydro-p-dimethylamidobenzoësäure** (B. **27**, 2831).

Abkömmlinge der o-Amidohexahydrophenylessigsäure und -propionsäure wurden durch Oxydation von Dekahydrochinolinverbindungen mit $MnO_4K$ erhalten.

**Octohydrocarbostyril** $C_6H_{10}\begin{cases}CH_2CH_2\\NH.CO\end{cases}$, F. 151°, giftig (B. **27**. ...

trans-**Diaethylhexahydrobenzylamin-o-carbonsäure** $(C_2H_5)_2NCH_2$. $C_6H_{10}COOH$, F. 101°, entsteht aus o-Diaethylbenzylamincarbonsäure durch Reduction mit Amylalkohol und Natrium; sie wird durch Erwärmen mit Alkalien in die stärker basische, betaïnartige, ölige cis-Säure umgelagert, die leicht in Diaethylamin und o-**Methylolhexahydrobenzoësäure** $HOCH_2.C_6H_{10}CO_2H$, F. 112°, gespalten wird. Letztere Säure gibt beim Erhitzen Hexahydro-phtalid $C_6H_{10}<^{CH_2}_{CO}>O$ (A. **300**, 161). **Hexahydro-p-benzylamin-** und **-p-diaethylbenzylamincarbonsäuren** s. A. **310**, 189.

**A2. Tetrahydrobenzoësäuren** kann man aus den α-Monobromhexa-hydrosäuren (s. o.) durch Abspaltung von BrH mittelst Alkalien oder Chinolin bereiten (A. **271**, 207; **280**, 163) und durch Reduction der Benzoësäuren und Dihydrobenzoësäuren (B. **26**, 457).

$\Delta^1$-**Tetrahydrobenzoësäure** $CH_2<^{CH_2-CH}_{CH_2-CH_2}>C.CO_2H$ entsteht aus α-Bromhexahydrobenzoësäure und aus $\Delta^{1,6}$-Dihydrobenzoësäure.

$\Delta^2$-**Tetrahydrobenzoësäure**, *Benzoleïnsäure* $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{CH_2-CH_2}>CH.CO_2H$, Kp. 234⁰ (A. **271**, 234; B. **27**, 2471), entsteht aus Benzoësäure.

$\Delta^1$-**Tetrahydro-p-toluylsäure**, F. 132⁰. Die o-Säure schmilzt bei 87⁰; die m-Säure wird zunächst in einer flüssigen Form erhalten, die beim Erhitzen der alkalischen Lösung in eine bei 61⁰ schmelzende Form übergeht (C. 1898 I, 498). $\Delta^1$-**Tetrahydro-2,6-xylylsäure**, F. 90⁰ (C. 1899 II, 387).

**α-Cyclogeraniumsäure**, 2,2,6-*Trimethyl-$\Delta^6$-tetrahydrobenzoësäure* $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=C(CH_3)}{CH_2-C(CH_3)_2}>CHCO_2H$, F. 106⁰, Kp.$_{11}$ 138⁰, entsteht, neben der isomeren β-Cyclogeraniumsäure, F. 94⁰, aus Geraniumsäure (S. 405) mit conc. Schwefelsäure; ihre Constitution wird durch den Abbau zu α-Acetyldimethyladipinestersäure und ββ-Dimethyladipinsäure bewiesen (B. **31**, 828, 881; **33**, 3713). — Aus dem Cyanhydrin des Dihydroisoacetophorons (S. 383) erhält man durch Verseifung und $H_2O$-Abspaltung eine 3,3,5-**Trimethyltetrahydrobenzoësäure**, F. 140⁰, Kp.$_{16}$ 154⁰ (C. 1903 I, 1245).

**A3. Dihydrobenzoësäuren.** $\Delta$4,6-**Dihydrobenzoësäure** $CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CH}{CH_2.CH_2}>C.CO_2H$, F. 94⁰, entsteht durch Oxydation mit Silberoxyd aus Dihydrobenzaldehyd (S. 388). Eine davon verschiedene **Dihydrobenzoësäure**, F. 73⁰, entsteht aus $\Delta_2$-Tetrahydrobenzoësäuredibromid (B. **24**, 2622). **Dihydrocuminsäure**, p-*Isopropyldihydrobenzoësäure* $C_6H_6(C_3H_7)COOH$, F. 130—133⁰, entsteht aus Nopinsäure, einem Oxydationsproduct des Terpentinöls (S. 423), durch Kochen mit Schwefelsäure (B. **29**, 1926).

**A4.** Tetra- und Dihydrophenylfettsäuren: 1,3-**Methylcyclohexenessigsäure** $(CH_3)C_6H_8CH_2CO_2H$, 1,3-**Methylcyclohexen-α-propionsäure** und 1,3-**Methylcyclohexen-α-isobuttersäure** entstehen durch Wasserabspaltung mittelst Bisulfat oder Oxalsäure aus den entsprechenden 1,3,3-**Methylcyclohexanolfettsäureestern** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3).CH_2}{CH_2——CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CH_2COOH}$ etc., welche aus 1,3-Methylhexanon mit Brom- oder Jodessigpropion- und -isobuttersäureester und Zink oder Magnesium aufgebaut wurden (vgl. S 389). Aus den synthetischen Cyclohexenonen (S. 386) erhält man mit Zink und Bromessigester statt der Oxysäuren sogleich Cyclodiolefincarbonsäuren: 1,3-**Methyldihydrobenzolessigsäure** $CH_3C_6H_6CH_2COOH$, F. 171⁰, aus 3-Methylhexenon, spaltet beim Erhitzen unter Druck $CO_2$ ab und liefert Dihydro-m-xylol (S. 380). 1,3,5-**Dimethyldihydrobenzolessigsäure** $(CH_3)_2C_6H_5CH_2COOH$, F. 151⁰, Kp.$_{15}$ 170⁰, aus Dimethylhexenon, gibt Dihydromesitylen; Homologe vgl. A. **323**, 145.

**B. Hexahydrooxybenzoësäuren.** **α-Oxyhexamethylencarbonsäure**, *α-Oxyhexahydrobenzoësäure, Cyclohexanol-*1*-carbonsäure* $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H}{OH}$ F. 106⁰, entsteht aus Cyclohexanon (S. 383) mit Blausäure und Salzsäure in Aether; s. auch Hexahydrobenzoësäure.

**Hexahydrosalicylsäure**, (β-) *Hexahydro-*o*-oxybenzoësäure* $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH(OH)}{CH_2-CH_2——}>CHCO_2H$, F. 111⁰, entsteht aus Hexahydroanthranilsäure mit salpetriger Säure und durch Reduction von β-Ketohexamethylencarbonsäureester (B. **27**, 2472, 2476). — 3,5,5-**Trimethylhexahydrosalicylsäure**, F. 180⁰, Kp.$_{10}$ 204⁰, aus Trimethyl-β-ketohexamethylencarbonsäure (S. 392), gibt bei der Destillation mit Calciumformiat einen Trimethyltetrahydrobenzaldehyd (C. 1903 II, 78).

**Hexahydro-m-oxybenzoësäure**, F. 132⁰, durch Reduction von m-Oxybenzoësäure mit Natrium in Aethylalkohol (B. **29**, R. 549).

**Hexahydro-dioxybenzoësäure**, aus $\Delta_1$-Tetrahydrobenzoësäuredibromid (A. **271**, 280).

**Dihydroshikimisäure**, *Hexahydrotrioxybenzoësäure* $(HO)_3C_6H_8.CO_2H$, F. 175⁰, entsteht durch Reduction der Shikimisäure (s. d.) mit Natriumamalgam.

**Chinasäure**, *Hexahydro-tetraoxybenzoësäure* $(HO)_4.C_6H_7.CO_2H$, F. 162⁰, optisch activ, findet sich in den ächten Chinarinden, in den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraut und in geringer Menge im Wiesenheu und in den Zuckerrüben (C. 1901 I, 1317). Man gewinnt sie aus den Chinarinden als Nebenproduct des Chinins und setzt sie aus der Lösung ihres durch Umkrystallisiren gereinigten Kalksalzes durch Oxalsäure in Freiheit.

Sie zersetzt sich bei der Destillation in Phenol, Hydrochinon, Benzoësäure und Salicylaldehyd. Mit Wasser und Bleisuperoxyd gekocht geht sie in Hydrochinon, mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure in Chinon (S. 3..) über. Durch Schmelzen mit Kali oder Natron gibt sie Protocatechusäure (S. 289). Bei der Gährung von chinasaurem Calcium durch Spaltpilze wird Protocatechusäure gebildet; erfolgt die Gährung bei Luftabschluss, so werden nur Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure erhalten. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird die Chinasäure zu Benzoësäure reducirt.

Calciumsalz $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10H_2O$. Tetracetylaethylester $C_6H_7(O.COCH_3)_4.CO_2C_2H_5$, F. 135⁰ (B. **22**, 1462).

**Inactive Chinasäure** entsteht aus ihrem Lacton, dem Chinid, durch Kochen mit Kalkmilch. Calciumsalz $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 4H_2O$.

**Chinid** $C_7H_{10}O_5$, F. 198⁰, optisch inactiv, wird durch Erhitzen der gewöhnlichen optisch activen Chinasäure auf 220—240⁰ erhalten (B. **24**, 12..).

**Dioxydihydroshikimisäure**, *Hexahydro-pentaoxybenzoësäure* $(HO)_5C_6H_6.CO_2H$ schmilzt bei 156⁰ unter Abspaltung von Wasser. Sie ist optisch inactiv und entsteht aus Dibromshikimisäure, die beim Eindampfen mit Wasser ein Bromlacton, F. 295⁰, mit Barytwasser die Dioxysäure gibt (B. **24**, 12..).

**Shikimisäure**, *Trioxytetrahydrobenzoësäure* $(OH)_3C_6H_6.CO_2H$, F. 184⁰, findet sich in den Früchten von *Illicium religiosum* (s. Shikimol S. 348). Ihre Umwandlungsproducte, die Dihydro- und Dioxydihydroshikimisäure, sind weiter oben bereits beschrieben.

**C. Ketohydromonocarbonsäuren.** (o-) $\beta$-**Ketohexamethylencarbonsäureester** $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CHCO_2R$, Kp.₁₁ 107⁰, entsteht beim Erhitzen von Pimelinsäureester mit Natrium und etwas Alkohol; er ist wie der $\beta$-Ketopentamethylencarbonsäureester ein cyclisches Analogon des Acetessigesters; er wird durch verd. Schwefelsäure zu Ketohexamethylen, durch Kochen mit alkoholischem Kali wieder zu Pimelinsäure gespalten; gibt mit Natriumalkoholat und Jodmethyl $\beta$-**Keto-$\alpha$-methylhexamethylencarbonsäureester** Kp.₁₁ 108⁰; mit Hydrazinen liefern diese $\beta$-Ketonsäureester *dicyclische Pyrazolon*derivate; mit Ammoniak bildet der $\beta$-Ketohexamethylencarbonsäureester: Tetrahydroanthranilsäureester $C_6H_8(NH_2)CO_2R$, F. 74⁰ (A. **317**, 93). — **3,5,5-Trimethyl-1-hexamethylencarbonsäure**, F. 111⁰ u. Z., entsteht aus Dihydroisophoron durch Behandlung mit $CO_2$ und Na in Aether (C. **1902** II, 13..

(m-) γ-**Ketohexamethylencarbonsäure** $CH_2<{CO.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CH.CO_2H$ entsteht aus Tetrahydrooxyterephtalsäure beim Erhitzen auf 115⁰ oder beim Kochen mit Wasser, oder durch Oxydation der m-Oxyhexahydrobenzoësäure in Form ihres Esters mit Natriumbichromat (B. **29**, R. 550).

2-**Methyl-1-acetylhexamethylencarbonsre.** $CH_2<{CH_2.CH(CH_3) \atop CH_2.CH_2}>C<{COCH_3 \atop CO_2H}$; ihr Aethylester entsteht aus Methylpentamethylendibromid und Natriumacetessigester. Er zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in 2-Methylhexamethylencarbonsäure oder Hexahydro-o-toluylsäure (S. 390) und Methylhexamethylenketon (S. 389) (B. **21**, 737).

3-**Methyl-Δ²-keto-R-hexen-6-carbonsreester** $CH_3C{\lessgtr}{CH - CO \atop CH_2 - CH_2}>CHCO_2C_2H_5$ bez. $CH_3C{\lessgtr}{CH - C(OH) \atop CH_2 - CH_2}>CCO_2C_2H_5$, $Kp._{22}$ 151⁰, entsteht bei der Einwirkung von Methylenjodid auf Acetessigester in einer alkalilöslichen und alkaliunlöslichen (Keto- und Hydroxyl-?) Form. Der neutrale Ester wird durch Behandlung mit Natriumaethylat in Aether in das Na-Salz des alkalilöslichen Esters übergeführt; mit Natriumalkoholat und Isopropyljodid geben beide Ester 3,6-Methylisopropyl-Δ²-keto-R-hexen-6-carbonsäureester, $Kp._{18}$ 158⁰. Durch Verseifung und $CO_2$-Abspaltung erhielt man aus diesen Estern die entsprechenden Keto-R-hexene (S. 386) (B. **30**, 639).

## II. Hydroaromatische Dicarbonsäuren.

**A. Hexahydrodicarbonsäuren.** Je nach der Stellung der Carboxylgruppen zu einander zeigen diese Säuren das Verhalten von Dialkylmalonsäuren, s-Dialkylbernsteinsäuren, s-α-Dialkylgutarsäuren, s-α-Dialkyladipinsäuren.

**Hexamethylen-1,1-dicarbonsäureester** und **2-Methylhexamethylen-1,1-dicarbonsäureester** werden durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Pentamethylenbromid und Methylpentamethylenbromid erhalten. Die freien Säuren spalten beim Erhitzen $CO_2$ ab und gehen in Hexahydrobenzoësäure und Hexahydro-o-toluylsäure über. Die **2-Methylhexamethylen-1,1-dicarbonsäure** $CH_2<{CH_2.CH(CH_3) \atop CH_2.CH_2}>C(CO_2H)_2$ schmilzt bei 147⁰; die Hexamethylen-1,1-dicarbonsäure und ihr Ester scheinen noch nicht isolirt worden zu sein (B. **21**, 735; **26**, 2246).

**Hexahydrophtalsäuren.** Nach der Theorie von A. Baeyer (B. **23**, R. 577), die auf den räumlichen Vorstellungen von van 't Hoff über die Bindung der C-Atome beruht, sind zwei geometrisch isomere Hexahydrophtalsäuren möglich. Die geometrische Isomerie ist verursacht durch die verschiedene Stellung der Carboxyle in Bezug auf die Ebene des Hexamethylenringes, weshalb die Isomeren als cis- und trans-Formen bezeichnet werden (vgl. S. 8 u. a. O.).

cis-**Hexahydro-o-phtalsäure**, 1,2-*Hexamethylendicarbonsäure* $C_6H_{10}(CO_2H)_2$, F. 192⁰, Anhydrid, F. 32⁰, $Kp._{18}$ 145⁰, und trans-**Hexahydro-o-phtalsäure**, F. 215⁰, Anhydrid, F. 140⁰, entstehen nebeneinander bei der Reduction der $\Delta_1$-Tetrahydro-o-phtalsäure; die trans-Säure wird auch durch Oxydation der o-Methylolhexahydrobenzoësäure (S 390) erhalten. Die cis-Säure ist in Wasser leichter löslich als die trans-Säure. Das Anhydrid der trans-Säure wandelt sich beim andauernden Erhitzen auf 210—220⁰ in das Anhydrid der cis-Säure um

(A. **258**, 214). Die trans-Säure wurde mittelst ihres Chininsalzes in [illegible] active Componenten gespalten, d- und l-trans-Hexahydrophtalsäure $[\alpha]_D = +18{,}2^0$ und $-18{,}5^0$, F. 179—183⁰, Anhydrid F. 164⁰ (B. [illegible]

**Hexahydroisophtalsäuren** entstehen nebeneinander bei der Reduction der Isophtalsäure und beim Erhitzen von 1,1,3,3-Hexamethylentetracarbonsäure auf 200—220⁰. Das Calciumsalz der cis-Säure ist schwerer löslich. cis-Säure F. 162⁰, geht mit Salzsäure auf 180⁰ erhitzt teilweise in die trans-Säure, F. 188⁰, über. Beide Säuren geben mit Acetylchlorid das Säureanhydrid F. 119⁰ (B. **26**, R. 721).

**Hexahydroterephtalsäuren** entstehen durch Reduction von Hydrobromiden der Tetrahydroterephtalsäuren in Eisessig mit Zinkstaub, sowie durch Erhitzen der Hexamethylen-1,1,4,4-tetracarbonsäure auf 200—220⁰. In letzterem Fall entsteht die gegen 200⁰ schmelzende trans-Säure vorwiegend, in welche sich die bei 161⁰ schmelzende cis-Säure auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180⁰ verwandelt.

In der Löslichkeit erinnern die drei Paare von Hexahydrophtalsäuren an Fumar- und Maleïnsäure, auch sind sie auf ähnliche Weise ineinander überführbar. Man hat sie auch als *maleïnoïde* und *fumaroïde* Modificationen voneinander unterschieden.

α-Bromsubstitutionsproducte dieser Säuren hat man aus den Säurechloriden durch Behandlung mit Brom erhalten. Auch durch Addition von Bromwasserstoff und Brom an die entsprechenden Tetra- und Dihydrodicarbonsäuren entstehen bromsubstituirte Hexahydrocarbonsäuren.

**Hexahydrohomoisophtalsäure** $C_6H_{10}[1,3](COOH)(CH_2COOH)$, F. [illegible] aus Homoisophtalsäure durch Reduction, gibt durch Destillation ihres Kalksalzes ein dicyclisches Keton $CH_2{<}\begin{matrix}CH_2.CH\text{——}CO\\CH_2.CH\text{——}CH_2\end{matrix}$ [illegible], vgl. Campher (S. 430) (B. **36**, 3610).

**B. Tetrahydrodicarbonsäuren.** Tetrahydro-o-phtalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindung vier structurisomere theoretisch denkbar. Die beiden Modificationen, bei denen keine der beiden $CO_2H$-Gruppen an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom stehen, lassen noch je eine stereoisomere Modification voraussehen.

**$\Delta_1$-Tetrahydro-o-phtalsäure** $\begin{matrix}CH_2—CH_2—C.CO_2H\\CH_2—CH_2—C.CO_2H\end{matrix}$, F. 120⁰, Anhydrid F. 74⁰, entsteht durch Destillation der Hydropyromellithsäure (S. 399). Durch Kaliumpermanganat wird sie zu Adipinsäure gespalten (A. **166**, 346; **258**, [illegible]).

**$\Delta_2$-Tetrahydro-o-phtalsäure** $\begin{matrix}CH_2—CH{=}C.CO_2H\\CH_2—CH_2—CH.CO_2H\end{matrix}$, F. 215⁰, Anhydrid, F. 78⁰, ist durch Spaltung der aus *Sellerieöl* gewonnenen Sedanolsäure, einer o-*Valeryltetrahydrobenzoësäure*, erhalten worden (B. **30**. 503. 1419); sie entsteht ferner aus der $\Delta_1$-Säure durch Kochen mit Kalilauge unter Verschiebung der doppelten Bindung, und durch Reduction von Phtalsäure oder $\Delta_{2,6}$-Dihydrophtalsäure neben

**trans-$\Delta_4$-Tetrahydro-o-phtalsäure** $\begin{matrix}CH—CH_2—CH.CO_2H\\CH—CH_2—CH.CO_2H\end{matrix}$, F. 216⁰, Anhydrid, F. 140⁰. Sie lässt sich mittelst Acetylchlorid von der $\Delta_2$-Säure trennen, da sie durch dieses Reagens in der Kälte allein in das ihr entsprechende Anhydrid verwandelt wird (A. **258**, 211).

cis-$\Delta_4$-**Tetrahydro-o-phtalsäure,** F. 174°. Sie entsteht durch Reduction der $\Delta$-2,4Dihydrosäure, sowie aus ihrem Anhydrid, F. 58°, in welches das Anhydrid der trans-$\Delta_4$-Säure beim Erhitzen übergeht (A. **269**, 202).

Tetrahydro-terephtalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindung zwei structurisomere denkbar, von denen die eine in zwei stereoisomeren Formen auftreten kann (s. o.).

$\Delta_2$-**Tetrahydro-terephtalsäure** $CO_2H.CH\!<\!\begin{smallmatrix}CH=CH\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CH.CO_2H$ entsteht in zwei isomeren Formen, trans-Säure, F. 300°, cis-Säure, F. 150°, durch Reduction von $\Delta_{1,3}$- und $\Delta_{1,5}$-Dihydroterephtalsäure. Die cis-Säure ist in Wasser viel leichter löslich als die trans-Säure. Durch Kaliumpermanganat werden sie zu Bernsteinsäure oxydirt. Durch Kochen mit Natronlauge gehen beide Säuren, wie die $\beta\gamma$-Hydromuconsäure in $\alpha\beta$-Hydromuconsäure (s. Bd. I), über in:

$\Delta_1$-**Tetrahydro-terephtalsäure** $CO_2H.CH\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2-CH\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}\!>\!C.CO_2H$, die über 300° schmilzt und sublimirt (A. **258**, 7).

**C. Dihydrodicarbonsäuren.** Dihydro-o-phtalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindungen sechs structurisomere denkbar, von denen die eine in zwei stereoisomeren Formen auftreten kann.

$\Delta_{1,4}$-**Dihydro-o-phtalsäure** $\begin{matrix}CH.CH_2.C.CO_2H\\ \ddot{C}H.CH_2.\ddot{C}.CO_2H\end{matrix}$, F. 153°, Anhydrid, F. 134°, entsteht beim andauernden Kochen von $\Delta_{2,4}$-Dihydrophtalsäure mit Essigsäureanhydrid (A. **269**, 204).

$\Delta_{2,4}$-**Dihydro-o-phtalsäure** $\begin{matrix}CH.CH_2.CH.CO_2H\\ \ddot{C}H\,CH:\dot{C}.CO_2H\end{matrix}$, F. 179°. Anhydrid, F. 103°, entsteht aus der Säure mit Essigsäureanhydrid in der Kälte. Die Säure bildet sich aus $\Delta_{2,6}$-Dihydro-o-phtalsäuredihydrobromid beim Kochen mit methylalkoholischem Kali.

$\Delta_{2,6}$-**Dihydro-o-phtalsäure** $\begin{matrix}CH_2.CH:C.CO_2H\\ \dot{C}H_2.CH:\dot{C}.CO_2H\end{matrix}$, F. 215°, Anhydrid, F. 83°. Die Säure entsteht durch Reduction von Phtalsäureanhydrid mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung und beim Kochen der $\Delta_{2,4}$- und $\Delta_{3,5}$-Säure mit Natronlauge (vgl. auch B. **27**, 3185).

trans-$\Delta_{3,5}$-**Dihydrophtalsäure** $\begin{matrix}CH:CH.CH.CO_2H\\ \dot{C}H:CH.\dot{C}H.CO_2H\end{matrix}$, F. 210°, entsteht durch Reduction von Phtalsäureanhydrid mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung.

cis-$\Delta_{3,5}$-**Dihydrophtalsäure,** F. 174°. Anhydrid, F. 99°, entsteht aus der trans-$\Delta_{3,5}$-Säure mit Essigsäureanhydrid.

Dihydroterephtalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindungen vier structurisomere denkbar, von denen eine, die $\Delta_{2,5}$-Säure, in zwei stereoisomeren Formen auftritt. Sämmtliche Modificationen sind bekannt.

$\Delta_{1,3}$-**Dihydroterephtalsäure** $CO_2H\,C\!<\!\begin{smallmatrix}CH.CH\\CH_2.CH_2\end{smallmatrix}\!>\!C.CO_2H$ entsteht beim Erwärmen von $\alpha,\alpha_1$-Dibromhexahydroterephtalsäure und $\Delta_2$-Tetrahydroterephtalsäuredibromid mit alkoholischem Kali (A. **258**, 23). Dimethylester, F. 85°.

$\Delta_{1,4}$-**Dihydroterephtalsäure** $CO_2H.C\!<\!\begin{smallmatrix}CH.CH_2\\CH_2.CH\end{smallmatrix}\!>\!C.CO_2H$ entsteht aus Terephtalsäure und Natriumamalgam, beim Kochen der isomeren Dihydroterephtalsäuren mit Natronlauge (A. **251**, 272) und durch Reduction der

p-Dichlor-$\Delta_{1,4}$-dihydroterephtalsäure, dem Einwirkungsproduct PCl$_5$ auf Succinylobernsteinsäureester, mit Natriumamalgam (B. 22. 21..). Dimethylester, F. 130°, condensirt sich mittelst seiner $CH_2$-Gruppen Oxalester und mit Benzaldehyden bei Gegenwart von Natriumalkoholat Terephtalsäurederivaten: *Phtaliddicarbonsäure*, dem Lakton der Säure (HOOC) $C_6H_3CH(OH)COOH$, und *Benzylterephtalsäure* $(HOOC)_2C_6H_3CH_2C_6H_5$ (B. ...).

$\Delta_{1,5}$-**Dihydroterephtalsäure** entsteht beim Kochen von trans-$\Delta_{2,5}$-dihydroterephtalsäure mit Natronlauge. Dimethylester verharzt an der Luft (A. **258**. 18).

$\Delta_{2,5}$-**Dihydroterephtalsäure** $CO_2H.CH{<}{CH:CH \atop CH:CH}{>}CH.CO_2H$. cis-Säure und trans-Säure entstehen durch Reduction von Terephtalsäure. Siehe auch $\Delta_{1,5}$-Dihydroterephtalsäure. trans-Diphenylester, F. 146°. cis-Dimethylester, F. 77° (A. **258**, 17); durch Erhitzen in $CO_2$-Atmosphäre bei Gegenwart von Palladiummohr zerfällt dieser Ester in Terephtal- und Hexahydroterephtalester (B. **36**, 2857).

D. und E. **Oxy- und Ketohydrobenzoldicarbonsäuren.** s-Oxyhexahydro-isophtalsäure $CH_2{<}{CH_2{-}CH_2 \atop CO_2H.CH{-}CH_2}{>}C{<}{CO_2H \atop OH}$, aus m-Keto-hexahydrobenzoësäure (S. 392) mit Blausäure und Salzsäure (B. **22**, 2186).

m-**Dioxyhexahydroisophtalsäure** $CH_2{<}{CH_2{-}C(OH){-}CO_2H \atop CH_2{-}C(OH){-}CO_2H}{>}CH_2$, F. 217° unter Zersetzung. Anhydrid, F. 175°. Die Säure entsteht aus ihrem Nitril, dem Product der Addition von Blausäure an Dihydroresorcin (S. 3..) (A. **278**, 49).

$\alpha,\alpha_1$-**Dioxyhexahydroterephtalsäure** ${CO_2H \atop OH}{>}C{<}{CH_2{-}CH_2 \atop CH_2{-}CH_2}{>}C{<}{CO_2H \atop OH}$ wurde durch Kochen ihres Dinitrils, F. 180° u. Z., des Additionsproducts von Blausäure an p-Diketohexamethylen (S. 384) mit Salzsäure erhalten (B. **22**. 21..).

**Hexahydro-2,5-dioxyterephtalsäure** $C_6H_8(OH)_2(COOH)_2$, Aethylester, F. 136°, wird neben **Tetrahydro-p-dioxyterephtalsäure**. Ester Kp.$_{11}$ 21.° durch Reduction des Succinylobernsteinsäureesters (S. 397) mit Natriumamalgam gewonnen. Der Dioxyhexahydroterephtalsäureester geht beim Destilliren zum Theil unter $H_2O$-Abspaltung in $\Delta_{1,4}$-Dihydroterephtalsäureester (s. o.) über (B. **33**, 390).

$\Delta_1$-**Tetrahydro-2-oxyterephtalsäure** oder 2-*Ketohexamethylen*-1,4-*dicarbonsäure* $CO_2H.CH{<}{CH_2{-}C(OH) \atop CH_2{-}CH_2}{>}C.CO_2H$ oder $CO_2H.CH{<}{CO{-}CH_2 \atop CH_2{-}CH_2}{>}CH.CO_2H$ entsteht durch Reduction von Oxyterephtalsäure (S. 310). Sie geht beim Erwärmen mit Wasser auf 60° unter Aspaltung von $CO_2$ in m-Ketohexahydrobenzoësäure (S. 393) über, deren Oxim auch aus Tetrahydrooxyterephtalsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat entsteht (B. **22**, 2178).

Ketotetrahydrobenzolpolycarbonsäureester und m-Diketohexahydrobenzolcarbonsäureester oder Hydroresorcylsäureester sind in grösserer Anzahl auf synthetischem Wege aus 1,5-Diketon- bez. $\delta$-Ketocarbonsäureestern durch Wasser oder Alkoholabspaltung erhalten worden; von ihnen ausgehend hat man eine Reihe von Keto-R-hexenen, Dihydroresorcinen, Tetrahydrobenzolen, Dihydrobenzolen u. a. m. dargestellt (vgl. S. 385 u. 38.).

**Succinylobernsteinsäure** $CO_2H.CH{<}{CO{-}CH_2 \atop CH_2{-}CO}{>}CH.CO_2H$ wird aus ihrem Diaethylester durch Verseifen mit der berechneten Menge Normalnatron

lauge und aus 2,5-Dioxyterephtalsäure (S. 310) mit Natriumamalgam erhalten. Die trockene Säure geht bei 200⁰ unter Abspaltung von $2CO_2$ in p-Diketohexamethylen (S. 385) über (B. **22**, 2168).

**Succinylobernsteinsäurediaethylester,** F. 126⁰ (Dimethylester, F. 152⁰), entsteht durch Einwirkung von Kalium, von Natrium oder Natriumaethylat auf Bernsteinsäureester (A. **211**, 306), oder auf Bromacetessigester (A. **245**, 74), sowie von Cyansilber auf Jodacetessigester (A. **258**, 182) und durch Reduction von 2,5-Dioxyterephtalsäureester mit Zink und Salzsäure (B. **19**, 432).

Der Succinylobernsteinsäureester verhält sich ähnlich wie Phloroglucin. Er zeigt also manche Reactionen eines Ketons, entsprechend der Formel I des 2,5-Diketohexamethylencarbonsäureesters, während er sich andererseits wie ein Phenol verhält, entsprechend der Formel II des 2,5-Dioxydihydroterephtalsäureesters (B. **24**, 2692):

$$\text{I. } CO_2C_2H_5.CH\left\langle\begin{array}{l}CO-CH_2\\CH_2-CO\end{array}\right\rangle CH.CO_2C_2H_5$$

$$\text{II. } CO_2C_2H_5.C\ll\begin{array}{l}C(OH)-CH_2\\CH_2-C(OH)\end{array}\gg C.CO_2C_2H_5.$$

Der Succinylobernsteinsäureester krystallisirt in hellgrünen, triklinen Prismen oder in farblosen Nadeln. Er ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht löst er sich in Alkohol zu einer hellblau fluorescirenden Lösung, die durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt wird. Er löst sich in Alkalien mit gelber Farbe unter Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch Alkalimetall. Mit Phenylisocyanat vermag er sich nicht zu verbinden, während der structurähnliche β-Ketohexamethylencarbonsäureester (S. 392) mit diesem Reagenz sich zu $CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2.CO\\CH_2.CH_2\end{array}\right\rangle C\left\langle\begin{array}{l}CONHC_6H_5\\CO_2R\end{array}\right.$ verbindet (A. **317**, 104). Mit Hydroxylamin geht der Succinylobernsteinsäureester in saurer und alkalischer Lösung unter Abspaltung von $CO_2$ in **Chinondioximcarbonsäureester** $C_6H_3(NOH)_2CO_2C_2H_5$, F. 174⁰, über (B. **22**, 1283). Mit Phenylhydrazin gibt er eine Phenylhydrazinverbindung der Dihydroterephtalsäure (B. **24**, 2687; **26**, R. 590), mit Hydrazin: Hexahydrobenzo-3,4-dipyrazolon (s. d.) (B. **27**, 472). Siehe auch Dichlorhydroterephtalsäure (S. 396).

Aus Natriumsuccinylobernsteinsäurediaethylester wurden mit Jodalkylen folgende Körper dargestellt (B. **26**, 232):

**Diaethylsuccinylobernsteinsäureester:** cis-Verb. flüssig; trans-Verb. F. 65⁰.
**Di-n-propylsuccinylobernsteinsäureester:** „ „ „ 86⁰.
**Diisopropylsuccinylobernsteinsäureester:** „ „ „ 116⁰.

**Methyl-n- und Methyliso-propylsuccinylobernsteinsäureester,** $Kp._{25}$ 195⁰ bis 200⁰; s. Dihydro-p-cymol S. 380.

**p-Dichlorchinondicarbonsäureester** $C_6Cl_2O_2(CO_2C_2H_5)_2$, F. 195⁰, gelbgrüne Krystalle (B. **21**, 1761). Geht durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig über in:

**p-Dichlorhydrochinondicarbonsäureester** $C_6Cl_2H_2O_2(CO_2C_2H_5)_2$, der in zwei verschiedenen Formen krystallisirt, in farblosen Nadeln und gelbgrünen Tafeln (B. **20**, 2796; **21**, 1759; **23**, 260). Aehnlich verhalten sich Dibrom- und Dijodhydrochinondicarbonsäureester (B. **32**, 1742); vgl. auch die beiden Formen des 2,5-Dioxyterephtalsäureesters S. 310.

**p-Dioxychinon-dicarbonsäureester** $C_6(OH)_2O_2(CO_2C_2H_5)_2$, F. 151⁰, entsteht aus Dichlorhydrochinon-dicarbonsäureester durch Schütteln mit Natron-

lauge und aus Dioxyterephtalsäureester mittelst salpetriger Säure (B. 19, 226). Er krystallisirt in blassgelben Blättchen und intensiv grüngelben Prismen (B. 20, 1307). Er reagirt sauer und bildet mit 2 Aeq. der Metalle Salze. Mit Hydroxylamin bildet er kein Dioxim, sondern ein Oxyammoniumsalz, ebenso mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazinsalz (B. 22, 1290). Mit Phenylcyanat vermag er nicht zu reagiren (B. 23, 265). Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt der Ester in $CO_2$ und Dioxychinon (S. 204). Durch Aufnahme von 2 H-Atomen (durch Reduction mit schwefliger Säure) entsteht aus dem Ester der

**Tetraoxyterephtalsäureester** $C_6(OH)_4(CO_2R)_2$ oder **Dioxychinon-dihydrodicarbonsäureester** $C_6H_2(O_2)(OH)_2(CO_2R)_2$, goldgelbe Blättchen, F. 1?? (B. 20, 2798). In alkalischer Lösung oxydirt er sich leicht an der Luft, durch Abgabe von 2H, zu dem Dioxychinondicarbonsäureester und gibt daher mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin dieselben Producte (B. 22, 1291). Mit 4 Mol. Phenylcyanat bildet er eine Tetracarbanilidoverbindung (B. 23, 2??).

1,3,5-**Triketohexamethylendicarbonsäureester** $C_6H_4O_3(CO_2C_2H_5)_2$, F. 101°, entsteht durch Condensation von Acetondicarbonsäureester und Malonsäureester mit Natriumaethylat (B. 29, R. 1117).

## III. Hydrobenzoltricarbonsäuren.

Hierher gehören vielleicht die Dioxyphenylessigdicarbonsäureester $CO_2RCH\!<\!\begin{smallmatrix}CO.C(CO_2R)\\CO.CH_2\end{smallmatrix}\!>\!CCH_2CO_2R$, Condensationsproducte der Acetondicarbonsäureester (C. 1900 II, 963), und der ähnlich entstehende

**Phloroglucintricarbonsreester** $CO_2C_2H_5.CH\!<\!\begin{smallmatrix}CO-CH(CO_2C_2H_5)\\CO-CH(CO_2C_2H_5)\end{smallmatrix}\!>\!CO$, F. 104°, der durch Condensation von Natriummalonsäureester beim Erhitzen auf 120—145° (vgl. B. 32, 1272), oder durch Einwirkung von Zinkaethyl gebildet wird. Er verhält sich ähnlich wie Succinylobernsteinsäureester, löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Mit Essigsäureanhydrid bildet er ein Triacetylderivat, mit Hydroxylamin ein Trioxim (B. 21, 1766), mit Phenylisocyanat entsteht ein Tricarbanilidoderivat (B. 28, 270). Mit Aetzalkali geschmolzen bildet er Phloroglucin (S. 197).

**Dihydromethyltrimesinsäure** $CH\!<\!\begin{smallmatrix}C(COOH)=CH\\C(COOH)-CH_2\end{smallmatrix}\!>\!C\!<\!\begin{smallmatrix}CH_3\\COOH\end{smallmatrix}$ entsteht aus Brenztraubensäure beim Erhitzen mit Natronlauge. Die Säure ist ein Zwischenproduct der Synthese von Uvitinsäure (S. 309) aus Brenztraubensäure. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure gibt sie unter Abspaltung von $CO_2$ und 2H glatt Uvitinsäure; beim Schmelzen liefert sie neben Uvitinsäure: Dihydrouvitinsäure $C_6H_5(CH_3)(COOH)_2$, F. 236°, und verschiedene Tetrahydrouvitinsäuren. Bei der Reduction mit Natriumamalgam erhält man Tetrahydromethyltrimesinsäure $C_6H_6(CH_3)(COOH)_3$, F. 221° u. Z. (A. 305, 125).

## IV. Hydrobenzoltetracarbonsäuren.

Säuren, bei denen zwei Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, wurden synthetisch erhalten: aus der Dinatriumverbindung des Methylendimalonsäureesters mit Trimethylenbromid, sowie aus Dinatriumtrimethylendimalonsäureester mit Methylenjodid: Hexamethylen-1,1,3,3-tetracarbonsäureester, aus n-Butantetracarbonsäureester und Aethylenbromid: Hexamethylen-1,1,4,4-tetracarbonsäureester (Perkin jun.; vgl. S. ?):

$$CH_2\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2-CNa(CO_2C_2H_5)_2\\CH_2-CNa(CO_2C_2H_5)_2\end{smallmatrix}+J_2CH_2=CH_2\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2-C(CO_2C_2H_5)_2\\CH_2-C(CO_2C_2H_5)_2\end{smallmatrix}\!>\!CH_2+2NaJ.$$

1,1,3,3-**Hexamethylentetracarbonsäure** zersetzt sich bei 220° unter Abspaltung von $2CO_2$ in die Hexahydroisophtalsäure (B. 25, R. 159, 274).

1,1,4,4-**Hexamethylentetracarbonsäure, F** 152—153°, gibt beim höheren Erhitzen die beiden Hexahydroterephtalsäuren, vorwiegend trans-Säure (S. 394).

**Hexahydropyromellithsäure** $C_6H_8[1,2\text{-}4,5](COOH)_4$, trans-Säure, F. 175°, cis-Säure, F. 140°, Dianhydrid, F. 60°, entstehen durch Verseifung und $CO_2$-Abspaltung aus **Hexamethylenoctocarbonsäureester** $C_6H_4[1,1,2,2,4,4,5,5](CO_2C_2H_5)_8$, F. 46°, dem Condensationsproduct von $1,1^1$-Dibrom- mit $1,1^1$-Dinatriumdicarboxyglutarsäureester (C. 1903 II, 439).

**Tetrahydro- und Isotetrahydropyromellithsäure** $C_6H_6(CO_2H)_4$ entstehen durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässerige Lösung von pyromellithsaurem Ammonium. Erstere wird beim Verdunsten der aetherischen Lösung als eine gummiartige, in Wasser leicht lösliche Masse erhalten. Letztere krystallisirt mit $2H_2O$, F. 200° unter Zerfall in Wasser, $CO_2$ und $\Delta_1$-Tetrahydro-o-phtalsäureanhydrid (S. 394) (A. **258**, 205). Beide bilden beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Einwirkung von $CO_2$ und $SO_2$ Trimellithsäure und Isophtalsäure.

**Tetrahydrochinontetracarbonsäureester** oder p-**Diketohexamethylentetracarbonsäureester** $\begin{array}{l} CO_2C_2H_5.CH_CO_CH.CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5.\dot{C}H_CO_CH.\dot{C}O_2C_2H_5 \end{array}$, F. 143° (wasserfrei), entsteht durch Reduction von Hydrochinontetracarbonsäureester (S. 314), dem Reductionsproduct von Chinontetracarbonsäureester (S. 314), mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, verhält sich ähnlich wie Succinylobernsteinsäureester, wird durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung kirschroth gefärbt und bildet mit Brom oder Jod wieder Hydrochinontetracarbonsäureester (B. **22**, R. 289; **30**, 2570).

**Tetrahydroprehnitsäure** $C_6H_6(CO_2H)_4$ entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die ammoniakalische Lösung der Prehnitsäure (S. 314). Sie bildet eine amorphe, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure Prehnitsäure und Isophtalsäure bildet.

**V. Hexahydrobenzolhexacarbonsäuren. Hexahydromellithsäure** $C_6H_6(CO_2H)_6$ entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf mellithsaures Ammonium. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nur schwierig. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung. Ihr Calciumsalz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180°, wie auch beim Aufbewahren geht sie in die isomere

**Isohexahydromellithsäure** $C_6H_6(CO_2H)_6$ über, die in grossen sechsseitigen Prismen krystallisirt und durch Salzsäure aus ihren Salzlösungen gefällt wird.

**Ringbildung hydroaromatischer Verbindungen aus aliphatischen Verbindungen.** Die folgenden hydroaromatischen Verbindungen sind synthetisch aus acyclischen Verbindungen dargestellt worden:

1. Hexahydrobenzol (S. 377).
2. Cyclogeraniolen (S. 379).
3. m-Dihydroisoxylol (S. 380).
4. Pimelinketon, Ketohexamethylen und Homologe (S. 383).
5. Trimethylketo-R-hexen oder Isoacetophoron (S. 386).
6. Dihydroresorcin und Homologe (S. 384).
7. Cyclocitral (S. 388).
8. Cyclogeraniumsäure (S. 391).
9. $\beta$ Ketohexamethylencarbonsäureester (S. 392).
10. 2-Methyl-1-acetylhexamethylencarbonsäureester (S. 393).

11. 3-Methyl-$\Delta_2$-keto-R-hexen-6-carbonsäureester und Homologe (S. 3..., 393, 396).
12. Hexamethylen-1,1-dicarbonsäureester und Homologe (S 393).
13. m-Diketohexahydrobenzolcarbonsäureester (S. 396).
14. Succinylobernsteinsäureester (S. 397).
15. Dioxyphenylessigdicarbonsäureester (S. 398).
16. Phloroglucintricarbonsäureester (S. 398).
17. Dihydromethyltrimesinsäure (S. 398).
18. Hexamethylen-1,1,3,3- und 1,1,4,4-tetracarbonsäureester, sowie 1,1,... 5,5-octocarbonsäureester (S. 398, 399).

## Terpene.[1]

Die *flüchtigen* oder *aetherischen Oele*, die durch Destillation von verschiedenen Pflanzen, namentlich Coniferen und Citrusarten, meist mit Wasserdampf, seltener durch Auspressen gewonnen werden, enthalten neben anderen Verbindungen Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$, die man als **Terpene** bezeichnet. Dieselbe procentische Zusammensetzung hat das *Isopren* $C_5H_8$, das durch Destillation von Kautschuk entsteht, ein **Hemiterpen**. Auch Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{15}H_{24}$, sog. **Sesquiterpene** und höhere Polymere $(C_5H_8)_x$, sog. **Polyterpene** sind bekannt geworden.

Die *„eigentlichen Terpene"* $C_{10}H_{16}$, die als wichtige, manchmal hauptsächliche Bestandtheile vieler für die Parfümerie technisch werthvoller aetherischer Oele eine besondere Bedeutung beanspruchen, enthalten einen, einige wahrscheinlich zwei Kohlenstoffringe und stehen dem Cymol oder p-Isopropylmethylbenzol (S. 53) mehr oder weniger nahe. In neuerer Zeit hat man auch Terpene $C_{10}H_{16}$ kennen gelernt, die keine geschlossene Kohlenstoffkette enthalten und die als *olefinische* oder *acyclische Terpene* von den eigentlichen cyclischen Terpenen unterschieden werden (B. **24**, 682).

Die scharfe Kennzeichnung und damit die Möglichkeit der Unterscheidung der einzelnen *eigentlichen Terpene* verdankt man in erster Linie den sorgfältigen Arbeiten von O. **Wallach**, durch welche Ordnung in dieses früher unübersehbare Gewirr von Kohlenwasserstoffen verschiedenster Herkunft gebracht wurde.

Die Frage nach der Constitution der eigentlichen Terpene ist bis jetzt noch bei keinem Vertreter dieser Körpergruppe einwandfrei gelöst, wohl aber lassen sie sich bereits in zwei Untergruppen gliedern.

[1]) Fr. **Heusler**: Die Terpene. 1896. Verlag von F. **Vieweg** & Sohn, Braunschweig. Vgl. die Artikel über **Terpene** in **Fehling**: Neues Handwörterbuch der Chemie.

Zu den Terpenen gehört das auch aus dem Bornylchlorid (S. 426) gewonnene Camphen, das wahrscheinlich noch das Kohlenstoffskelett des Camphers (S. 430) enthält. Mit ihm sind das Pinen und Fenchen verwandt, drei cyclische Terpene, die nur zwei einwerthige Atome oder Atomgruppen zu addiren vermögen. Von diesen sind, vor allem durch ihre Fähigkeit, vier einwerthige Atome zu addiren, die cyclische Terpene der Limonen- und Dipentengruppe unterschieden, unter denen sich dem synthetisch dargestellten p-Dihydrocymol (S. 380) ähnliche Kohlenwasserstoffe finden. Diese cyclischen Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ mögen als *hydroaromatische Terpene* (Monocyclene) den *Camphenen* $C_{10}H_{16}$ (Dicyclenen) gegenübergestellt werden; einzelne Glieder beider Gruppen sind durch Uebergangsreactionen miteinander genetisch verknüpft. Sämmtliche eigentlichen Terpene sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe (vgl. indessen das Tricyclen S. 422), die durch Addiren von Wasserstoff in *Hydroterpene* übergehen.

Von den Terpenen und Hydroterpenen leiten sich eine grosse Zahl Alkohole und Ketone ab, die man auch unter dem Namen der *Campher* zusammenzufassen pflegt, zu denen das Menthon, der Menthacampher und der gewöhnliche oder Japancampher, ein Keton des Dihydrocamphers, gehören. An die Terpene und ihre Additionsproducte schliessen sich daher die Terpenalkohole und Terpenketone mit ihren Umwandlungsproducten.

Eigenschaften. Die eigentlichen Terpene sind in reinem Zustand farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, nur Camphen ist fest. Sie sieden unzersetzt bei 155—180°, sind mit Wasserdampf leicht flüchtig und riechen angenehm. Viele Terpene sind optisch activ, einige sind in zwei optisch activen, gleich stark aber entgegengesetzt drehenden Modificationen bekannt; auch ein racemisches Terpen hat man in dem Dipenten kennen gelernt.

Verhalten. 1. Einige Terpene polymerisiren sich leicht. 2. Durch kochende verdünnte alkoholische Schwefelsäure hat man verschiedene Terpene in isomere Terpene umlagern können. 3. Manche Terpene oxydiren sich leicht schon durch den Sauerstoff der Luft, wobei sie Neigung zum Verharzen zeigen (vgl. B. **29**, R. 658). Wichtig ist die Entstehung von Benzolderivaten aus Terpenen durch Oxydation. Es entsteht aus dem Terpentinöl mit Jod: Cymol, mit Salpetersäure: p-Toluylsäure und Terephtalsäure, u. a. m.

4. Weiter oben wurde bereits auf die Bedeutung der Additionsreactionen für die Eintheilung der Terpene hingewiesen. Die vier Wasserstoffatome addirenden Terpene sind z. Th. als Dihydrocymole aufzufassen (s. o.). Ueber die Constitution des nur zwei Wasserstoffatome addirenden Camphens s. S. 421.

5. Durch Addition von Chlor und Brom, sowie von Halogenwasserstoffsäuren in Eisessig in der Kälte gehen die Terpene in Halogensubstitutions-

producte der Hydroterpene über. Umgekehrt können aus den Halogenwasserstoffadditionsproducten die Terpene durch Erhitzen mit Natriumacetat in Eisessig oder durch Erhitzen mit Basen, wie Anilin zurückgewonnen werden (vgl. B. **34**, 708). Diese Halogenverbindungen vermitteln den Uebergang der Terpene in Campheralkohole.

6. Durch Einwirkung von Nitrosylchlorid NOCl (Tilden) oder von Alkylnitrit, Eisessig und Salzsäure auf Terpene entstehen gut gekennzeichnete Terpennitrosochloride; mit primären und secundären Basen gehen letztere in Terpennitrolamine oder unter Abspaltung von Salzsäure in Nitrosoterpene über. Nach v. Baeyer (B. **28**, 648; **29**, 10) sind diese Nitrosochloride häufig bimolecular und besser als Bisnitrosochloride zu bezeichnen.

7. a) Mit $N_2O_4$ verbinden sich einige Terpene zu Nitrosaten $C_{10}H_{16}$ (NO).O.$NO_2$, b) mit $N_2O_3$ zu Nitrositen $C_{10}H_{16}$(NO).O.NO.

Ueber Addition von Trichloressigsäure und von Formaldehyd an Terpene s. B. **29**, 695; **32**, 57.

Nomenclatur. Baeyer schlug in Anlehnung an die »Genfer Nomenclatur« vor, die cyclischen Terpene, die dasselbe Kohlenstoffskelett wie das p-Cymol enthalten, die sog. Dihydrocymole: *Terpadiëne* zu nennen; die Tetrahydrocymole wären dann als *Terpene*, das Hexahydrocymol als *Terpan* zu bezeichnen. Für Camphen wird der Name beibehalten, das Dihydrocamphen dagegen erhält den Namen *Camphan* und die Terpene kann man demnach in die Terpan- und in die Camphangruppe eintheilen. Um den Terpenen, die nach diesem Vorschlag als Terpadiëne zu bezeichnen wären, ihren Namen zu erhalten, will Wagner das Hexahydrocymol: *Menthan*, die Tetrahydrocymole: *Menthene* und die Dihydrocymole oder Terpene: *Menthadiëne* nennen (B. **27**, 1636 Anm.).

Wir behandeln daher die Terpene in drei Gruppen:

A. Olefinische Terpen- oder Terpenogengruppe.

B. Terpan- oder Menthangruppe.

C. Camphangruppe.

An die Kohlenwasserstoffe jeder Gruppe schliessen sich die Alkohole und Ketone, die sog. *Campher*.

## A. Olefinische Terpen- oder Terpenogengruppe.

Unter diesem Namen werden eine Reihe olefinischer Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und Säuren mit offener Kette zusammengefasst, die sich in aetherischen Oelen finden oder Umwandlungsproducte der aus diesen gewonnenen Körper sind. Sie sind dadurch ausgezeichnet, dass sie sich meist leicht in hydroaromatische, terpenartige oder aromatische Substanzen überführen lassen.

1. **Olefinische Terpene: Myrcen** $C_{10}H_{16}$, $Kp._{20}$ 67°, $D_{15}$ 0,8025, $n_D$ = 1,4673, findet sich im Bayöl neben l-Phellandren (S. 408) und aromatischen Phenolen der Zimmtreihe, und im Hopfenöl (C. **1903 I**, 1028). Es addirt 6 Atome Brom, durch Reduction mit Na und Alkohol entsteht **Dihydromyrcen** $C_{10}H_{18}$, das durch Eisessig-Schwefelsäure zu Cyclodihydromyrcen isomerisirt wird (B. **34**, 3126). Durch Erhitzen unter Druck auf 300° wird Myrcen polymerisirt zu Dimyrcen, $Kp._{13}$ 160—200°, und nicht destillirbaren Polymyrcenen; das Dimyrcen gibt mit $N_2O_3$ ein Nitrosit $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$, welches mit dem gleich zusammengesetzten Nitrosit aus Kautschuk (S. 444)

identisch zu sein scheint (B. **35**, 3264). **Anhydrogeraniol** $C_{10}H_{16}$, Kp. 172 bis 176⁰, $D_{20}$ 0,8232, nD = 1,4835, aus Geraniol durch Kaliumsulfat bei 170⁰, addirt ebenfalls 6 Atome Brom (B. **24**, 682). **Linaloolen** $C_{10}H_{18}$, Kp. 165—168⁰, $D_{20}$ 0,7882, nD = 1,455 entsteht durch Reduction von Linalool (s. u.) (B. **27**, 2520).

Zu den olefinischen Terpenen oder Terpenogenen ist auch das **Isopren** $C_5H_8$, Kp. 37⁰ (s. Bd. I), ein Destillationsproduct des Kautschuks (S. 406) zu rechnen, welches man auch durch Leiten von Terpentinöldämpfen durch dunkelrothglühende Röhren darstellen kann (C. 1899 I, 589). Ueber seine Synthese durch Abbau von β-Methylpyrrolidin s. dieses. Das Isopren besteht zur Hauptsache wahrscheinlich aus as-*Methyldivinyl* $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2}\!\!>\!C_CH{=}CH_2$, addirt 2 Mol. HBr unter Bildung von Dimethyltrimethylenbromid und polymerisirt sich leicht zu Dipenten (S. 406) (J. pr. Ch. [2] **55**, 1; C. 1900 II, 331):

$$2\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2}\!\!>\!C_CH{=}CH_2 \longrightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_2}\!\!>\!C_CH\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2_CH}{CH_2_CH_2}\!\!>\!CCH_3.$$

2. **Olefinische Terpenalkohole: Rhodinol,** l-*Citronellol* $C_{10}H_{20}O = CH_2{:}C(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3)H.CH_2.CH_2OH$ (?), $Kp._{15}$ 113—114⁰, findet sich neben Geraniol in verschiedenen Rosen-, Geranium- und Pelargoniumölen; es ist der dem Citronellal (S. 404) entsprechende optisch active linksdrehende Alkohol (B. **29**, 923; **30**, 33; vgl. B. **29**, R. 785).

**Geraniol,** *Citrol* $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2.C(CH_3){:}CH\ CH_2OH$, $Kp._{17}$ 120—122⁰, bildet den alkoholischen Hauptbestandteil des Geraniumöls, Rosenöls, Pelargoniumöls u. a. m. (B. **29**, R. 785); es gibt eine charakteristische Verbindung mit Chlorcalcium, ist optisch inactiv und steht zum Rhodinol oder Citronellol in derselben Beziehung wie das Citral zum Citronellal (S. 404).

l-**Linalool** $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2\ C(CH_3)OH.CH{:}CH_2$, Kp. 197—199⁰, $D_{20}$ 0,8702, nD = 1,4695, findet sich im Linaloëöl, Lavendelöl, Bergamottöl, Limettöl, Origanumöl; d-**Linalool,** *Coriandrol* im Corianderöl.

Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure werden die Linaloole glatt, das Geraniol weniger glatt in inactives *Terpinhydrat* (S. 410) übergeführt (B. **28**, 2137). Durch Einwirkung von Ameisensäure oder Eisessig-Schwefelsäure werden Geraniol schwierig, die Linaloole leichter in festes *Terpineol*, F. 35⁰ (S. 412), umgewandelt; Linalool wird dabei theilweise zu Geraniol isomerisirt, umgekehrt kann Geraniol in inactives Linalool übergeführt werden (J. pr. Ch. [2] **60**, 244). Neben oder statt Terpinhydrat und Terpineol werden bei energischerer Einwirkung der Agentien Terpene wie *Terpinolen* (S 407) und *Terpinen* (S. 407) erhalten. Durch Behandlung von Geraniolestern mit conc. Säuren entsteht Cyclogeraniol, der dem Cyclocitral (S. 388) entsprechende Alkohol (C. **1903** I, 266).

Die Constitution dieser Körper sowie der entsprechenden Aldehyde und Säuren (s. u.) ist hauptsächlich aus ihrer Umwandlung in *Methylheptenon* $(CH_3)_2C{:}CH.CH_2CH_2COCH_3$ erschlossen worden, welches bereits im ersten Band dieses Werkes beschrieben würde; andrerseits hat dieses Methylheptenon auch zum Aufbau einiger hierher gehöriger Substanzen gedient; durch Condensation mit Zk und Allyljodid liefert es **Homolinalool** $(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2C(CH_3)OH.CH_2.CH{:}CH_2$, $Kp._{14}$ 102—104⁰ (B. **29**, 693; vgl. C. 1899 I, 24).

Eine Reihe weiterer olefinischer Terpenalkohole, wie Licareol, Réuniol, Ylangol, **Nerol** (im *Neroli-* und *Petitgrain*öl: C. 1903 I, 517; B. **36**, 265) sind aus verschiedenen aetherischen Oelen erhalten worden; ihre Constitution

ist noch nicht festgestellt, wahrscheinlich sind sie mit den oben besprochenen Körpern identisch oder nahe verwandt (B. **27**, R. **505**, 751; **28**, R. 67).

**3. Olefinische Terpenaldehyde:** Citronellal (*Rhodinal?*, B. **29**, R. 352; C. 1900 II, 95) $C_{10}H_{18}O = CH_2:C(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.C(CH)H_3.CH_2.CHO$ (?) $Kp._{25}$ 103—105⁰, optisch rechtsdrehend, findet sich im Citronellaöl, Melissenöl, im Oel von *Eucalyptus maculata var. citriodora* u. a. m. (B. **29**, **904**); durch Essigsäureanhydrid und anscheinend auch schon beim Aufbewahren (C. **1900** I. 195; B. **32**, 825) wird es zu einem dem Pulegol, dem Reductionsproducte des Pulegons (S. 418), sehr ähnlichen, aber mit jenem nicht identischen Terpenalkohol, dem sog. *Isopulegol* condensirt (B. **30**, 22; **32**, 3257). Durch Reduction liefert Citronellal d-Citronellol (s. o.). Durch Oxydation mit $MnO_4K$ wird das Acetal des Citronellals in wässriger Lösung in Aceton und den Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure gespalten, in Acetonlösung aber in einen Dioxyaldehyd übergeführt, der durch weitere Oxydation mit $CrO_3$ einen Oxydialdehyd und schliesslich einen Ketoaldehyd $CH_3COCH_2.CH_2.CH_2C(CH_3)H.CH_2CHO$ liefert, wodurch die oben angenommene Formel wahrscheinlich gemacht wird (B. **34**, 2981).

Citral, *Geranial* $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CHO$, Kp. 224—228⁰, entsteht durch Oxydation von Geraniol, findet sich auch im Citronenöl, Lemongrassöl und Verbenaöl; synthetisch ist es durch Destillation von Geraniumsäure (S. 405) und Calciumformiat darstellbar (B. **31**, 827). Das Citral besteht in 2 (stereochemischen?) Formen: Citral a und b, welche durch die verschieden leichte Condensationsfähigkeit mit Cyanessigsäure zu *Citralidencyanessigsäuren*, F. 122⁰ und 95⁰, getrennt werden können (B. **33**, 877). Mit β-Naphtylamin und Brenztraubensäure condensirt sich Citral zu der characteristischen *Citrylnaphtocinchoninsäure* (s. d.), F. 197⁰ (B. **31**, 3195) Aehnlich dem Zimmtaldehyd (S. 351) vereinigt sich Citral mit Sulfiten ausser zu der norm. *Bisulfit*verbindung unter Addition von $2SO_3HNa$ an die Olefinbindungen zu Salzen der *Citraldihydrodisulfonsäure* (B. **31**, 3278). Durch Kochen mit Sodalösung wird Citral in Methylheptenon (s. o) und Acetaldehyd gespalten (C. 1897 I, 495). Durch Behandlung mit Kaliumbisulfat, HJ-Säure, Essigsäure u. a. wird es zu *Cymol* condensirt. Behandelt man dagegen Citralydenanilin (C. **1901** II, 716) mit conc. Schwefelsäure, so entsteht *Cyclocitral*, im Trimethyltetrahydrobenzaldehyd (S. 388), das sich auch aus Citralydencyanessigsäure durch Condensation und Abbau erhalten lässt.

Durch Condensation von Citral mit Aceton entsteht das sog. **Pseudoionon** $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2C(CH_3):CHCH:CHCOCH_3$, $Kp._{12}$ 143—145⁰, das mit verdünnten Säuren erhitzt in ein hydroaromatisches Keton, das **Jonon**, $Kp._{10}$ 128⁰ übergeht:

$$(CH_3)_2C\ CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH\ CH:CHCOCH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C.CH_2\ CH_2.CH:C(CH_3)CHCH:CHCOCH_3.$$

Das Jonon steht seiner Constitution und seinem Geruch nach dem *Iron*, dem riechenden Prinzip der Veilchenwurzel, sehr nahe und wird daher technisch dargestellt. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird es durch weitere Condensation in ein hydrirtes Naphtalinderivat, das *Jonen* (vgl. B. **32**, 2432), umgewandelt. Durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure erhält man aus dem gew. α-Jonon, Semicarbazon: F. 110⁰, eine zweite Spielart: *β-Jonon*, Semicarbazon: F. 148⁰ (B. **31**, 808, 867).

**4. Olefinische Terpensäuren:** Citronellsäure (*Rhodinsäure?* B. **29**, R. 352) $CH_2:C(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2C(CH_3)H.CH_2COOH$, $Kp._{10}$ 143,5⁰, wird aus ihrem Nitril, das durch Wasserentziehung aus Citronellaldoxim entsteht, oder durch Oxydation von Citronellal erhalten, in welches sie durch Destillation

ihres Kalksalzes mit ameisensaurem Kalk wieder zurückgeführt werden kann. Aus der Geraniumsäure wird sie durch Reduction mit Na und Amylalkohol erhalten (B. **31**, 2899), wodurch die Verwandtschaft der Körper der Citronellol- und Geraniolreihe bewiesen ist.

**Geraniumsäure** $(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2C(CH_3){:}CHCOOH$, Kp.$_{13}$ 153⁰, entsteht ebenso aus Citral; sie ist auch synthetisch aus Methylheptenon (S. 403) mit Jodessigester oder Bromessigester dargestellt worden (B. **29**, R. 222; **31**, 825). Durch Schwefelsäure wird sie in die isomere hydroaromatische *Cyclogeraniumsäure* (S. 391) umgewandelt. Durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck liefert die Geraniumsäure Geraniolen $C_9H_{16}$, welches durch Schwefelsäure zu Cyclogeraniolen (S. 379) isomerisirt wird (A. **324**, 101).

## B. Terpan- oder Menthangruppe.

**1. Kohlenwasserstoffe.** a) **Limonen-** oder **Dipentengruppe.** Die Terpene dieser Gruppe verbinden sich mit 4 Atomen Brom oder mit 2 Mol. Halogenwasserstoff, aber nicht mit $N_2O_3$, sie sind sehr wahrscheinlich Dihydrocymole. Eines der Dihydro-p-cymole ist synthetisch (S. 380) dargestellt, aber noch nicht genau genug untersucht, um es mit dem nachfolgenden Terpen vergleichen zu können.

Um die Constitution der Dihydrocymole zu bezeichnen, versieht man die Kohlenstoffatome mit Zahlen:

$$\overset{7}{C}-\overset{1}{C}\lessgtr^{\overset{2}{C}-\overset{3}{C}}_{\underset{6}{C}-\underset{5}{C}}\gtrless\overset{4}{C}-\overset{8}{C}\lessgtr^{\overset{9}{C}}_{\underset{10}{C}}$$

Das Dihydrocymol der Formel $CH_3.C\lessgtr^{CH-CH_2}_{CH_2-CH_2}\gtrless C{=}C(CH_3)_2$ würde z. B. als $\Delta_{1,4(8)}$-Terpadiën, das Dihydrocymol $CH_3.C\lessgtr^{CH-CH_2}_{CH_2-CH}\gtrless C.CH(CH_3)_2$ als $\Delta_{1,4}$-Terpadiën (B. **27**, 436) zu benennen sein.

**Limonen** $C_{10}H_{16}$ ist in drei Modificationen bekannt, als d-Limonen, l-Limonen und [d+l]-Limonen oder Dipenten.

**d-Limonen,** *Citren, Hesperiden, Carven,* gehört neben dem Pinen zu den am weitesten verbreiteten Terpenen. Es findet sich im *Pomeranzen*schalenöl von *Citrus aurantium,* im *Citronenöl, Bergamottöl, Kümmelöl, Dillöl, Sellerieöl* u. a. m. Kp. 175⁰, $[\alpha]_D$ = +106,8⁰ (+125⁰ 36′ s. C. 1899 I, 1241). **l-Limonen** findet sich im *Fichtennadelöl, Edeltannenöl* und im russischen *Pfeffermünzöl.* Kp. 175⁰, $[\alpha]_D$ = —105⁰ Ueber die Gewinnung des l-Limonens aus d-Carvon s. B. **33**, 735.

Beide Limonene sind angenehm citronenartig riechende Flüssigkeiten, $D_{20}$ 0,846. Sie unterscheiden sich, ebenso wie ihre Abkömmlinge, fast nur durch ihr entgegengesetztes Drehungsvermögen (A. **252**, 144). Mit trockenem Brom bilden die beiden activen Limonene Tetrabromide, F. 104⁰, die gleich

grosses, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen, $[\alpha]_D = 73^0$ ungefähr, besitzen. Mit trockenem Salzsäuregas bilden sie optisch active Limonenhydrochloride. Durch Einleiten von trockenem HCl in eine Schwefelkohlenstofflösung von Limonen gelingt es, ein Monochlorhydrat zu erhalten, das bei der Reduction mit Na und Alkohol in der Kälte Dihydrolimonen $C_{10}H_{18}$. Kp. 174⁰, $D_{20}$ 0,829, liefert (B. **36**, 1036). Mit feuchten Halogenwasserstoffsäuren entstehen aus den optisch activen Limonenen die Additionsproducte des [d+l]-Limonens oder Dipentens. Erhitzt man die optisch activen Limonene auf höhere Temperatur, so gehen sie in Dipenten über.

Besondere Bedeutung beanspruchen die Nitrosochloride der Limonene (B. **28**, 1308; vgl. auch B. **29**, 10). d-Limonen gibt es zwei chemisch identische, aber mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften behaftete Nitrosochloride:

**α,d-Limonen-Nitrosochlorid**, F. 103⁰, $[\alpha]_D = +313{,}4^0$.
**β,d-Limonen-Nitrosochlorid**, F. 105⁰, $[\alpha]_D = +204{,}3^0$.

Beide Nitrosochloride geben beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge: d-Carvoxim (S. 412). Durch Oxydation geht d-Limonen in Limonetrit (S. 412) über.

l-Limonen liefert ebenfalls zwei verschieden linksdrehende Nitrosochloride, die sich bei Salzsäureentziehung beide in l-Carvoxim umsetzen.

**[d + l]-Limonen, Dipenten**, *Cinen*, F. 175⁰, D. 0,853,

$CH_3C\begin{matrix}\diagup CH-CH_2\diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2\diagup\end{matrix}CH.C\begin{matrix}\diagup CH_2 \\ \diagdown CH_3\end{matrix}$ (?) (S. 412) (B. **28**, 2145; **29**, 4; **33**, 1457).

Das Dipenten findet sich neben Cineol (S. 411) im *Oleum cinae*. Es entsteht aus d-Limonen, l-Limonen, Pinen und Camphen durch Erhitzen auf 250—300⁰ und findet sich daher in dem unter Anwendung höherer Temperaturen gewonnenen russischen und schwedischen Terpentinöl. Es entsteht durch Destillation von Kautschuk (*Kautschin*) und durch Polymerisation des zugleich gebildeten Isoprens $C_5H_8$ (S. 403) (A. **227**, 295). Es entsteht ferner durch Vermischen gleich grosser Mengen von d- und l-Limonen, sowie durch Kochen von Pinen mit alkoholischer Schwefelsäure. Durch Wasserentziehung wird Dipenten aus Linalool bez. Terpinhydrat (S. 403 u. 410), Terpineol (S. 412), Cineol (S. 411) erhalten.

In reinem Zustand gewinnt man es aus seinem Dichlorhydrat durch Erhitzen mit Anilin oder mit Natriumacetat in Eisessig (A. **245**, 197; B. **26**, R. 319).

Das reine Dipenten bildet eine angenehm citronenartig riechende Flüssigkeit. Obgleich beständiger als die meisten anderen Terpene, wird es durch alkoholische Schwefelsäure oder Salzsäure in das isomere Terpinen (S. 407) umgewandelt. Mit conc. Schwefelsäure oder Phosphorpentasulfid wird Dipenten zu p-Cymol oxydirt. Ebenso gewinnt man durch Behandlung seines Dihydrobromids mit Brom bei darauffolgender Reduction p-Cymol (B. **31**, 1402).

Die Derivate des Dipentens können nicht nur aus Dipenten, sondern auch durch Mischen gleich grosser Gewichtsmengen der entsprechenden d- und l-Limonenderivate erhalten werden.

**Dipentendihydrochlorid** $C_{10}H_{16}.2HCl$, F. 50⁰, $Kp._{10}$ 119⁰. trans-**Dipentendihydrobromid** $C_{10}H_{16}.2HBr$, F. 64⁰, entsteht aus d-Limonen, Dipenten,

Cineol und Terpin (S. 410) mit HBr-Säure. cis-**Dipentendihydrobromid** $C_{10}H_{16}$.2HBr, F. 37⁰, entsteht durch Einwirkung von BrH auf die gut gekühlte Lösung von Cineol in Eisessig, s. auch cis-Terpin (B. **26**, 2864). **Tetrahydrodipententribromid**, *Tribromterpan* $C_{10}H_{17}Br_3$, aus trans-Dipentendihydrobromid mit Brom in Eisessig (A. **264**, 25). **Dipententetrabromid** $C_{10}H_{16}.Br_4$, F. 124⁰ (A. **281**, 140). **Dipentendihydrojodid** $C_{10}H_{16}$.2HJ, F. 77—79⁰ (A. **239**, 13). **Dipentennitrosochlorid** $C_{10}H_{16}(NO)Cl$, F. 102⁰, s. Carvoxim S. 419 (A. **270**, 175).

**Terpinolen** $CH_3.C{<}{\begin{matrix}CH{-}CH_2\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}}{>}C{=}C{<}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}}$ (?), Kp.₁₄ 75⁰, ist bisher in aetherischen Oelen nicht aufgefunden worden. Es entsteht durch Kochen von Terpinhydrat, Terpineol und Cineol mit verdünnter und durch Erhitzen von Pinen mit concentrirter Schwefelsäure. Man gewinnt es aus dem bei 35⁰ schmelzenden Terpineol mit kochender Oxalsäure (A. **275**, 106). Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2$, F. 70⁰ (B. **27**, 447). Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$, F. 116⁰.

**Sylvestren** $C_{10}H_{16}$, Kp. 176⁰, findet sich im schwedischen und russischen Terpentinöl und im Kiefernadelöl. Es ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +66{,}32^0$ (A. **252**, 149). Seine Lösung in Essigsäureanhydrid wird durch Zusatz von conc. Schwefelsäure intensiv blau gefärbt. Ein ähnliches Verhalten zeigt Carvestren und Dihydrobenzol (S. 379), während andere Terpene unter diesen Bedingungen eine rothe bis rothgelbe Färbung zeigen. Es ist eines der beständigsten Terpene. Durch Bromirung seines Dihydrobromids und darauffolgende Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure wird m-Cymol (S. 53) erhalten, während Limonen bei dieser Behandlung p-Cymol gibt (s. o). *Sylvestren ist daher wahrscheinlich als das Limonen der m-Cymolreihe* zu betrachten (B. **31**, 2067.) Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$, F. 135⁰. Dihydrochlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$, F. 72⁰. Dihydrobromid, F. 72⁰. Dihydrojodid, F. 67⁰. Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}(NO)Cl$, F. 107⁰ (A. **252**, 150).

**Carvestren** $C_{10}H_{16}$, Kp. 178⁰, entsteht durch Destillation von Carylaminchlorhydrat (S. 414) und ist wahrscheinlich das dem Sylvestren entsprechende optisch inactive Isomere (B. **27**, 3485) und, da es ebenso wie jenes (s. o.) in m-Cymol übergeht, als das *Dipenten der m-Cymolreihe* zu bezeichnen (B. **31**, 1405). Blaufärbung s. Sylvestren. Dihydrochlorid, F. 52⁰. Dihydrobromid, F. 48—50⁰.

**Thujen**, *Tanaceten* $C_{10}H_{16}$, Kp. 151—153⁰, $D_{20}$ 0,8275, $n_D$ 1,540, aus dem Methylxanthogenat des Thujylalkohols durch Destillation gewonnen, ist isomer mit Isothujen, Kp. 172—175⁰, D. 0,840, $n_D$ 1,476, welches bei der trockenen Destillation von Thujylaminchlorhydrat entsteht (B. **34**, 2276).

**Sabinen** $C_{10}H_{16}$, Kp. 162—166⁰, D. 0,840, $n_D$ 1,466, findet sich neben Sabinol (S. 418) im *Sadebaumöl;* wird durch Oxydation leicht zu einem Keton, Sabinenketon $C_9H_{14}O$, Kp. 212⁰, abgebaut, das durch weitere Oxydation Tanacetogendicarbonsäure (S. 417) liefert (B. **35**, 2045).

b) **Terpinen** und **Phellandren** $C_{10}H_{16}$. Beide Terpene unterscheiden sich von den Terpenen der Limonen- oder Dipentengruppe dadurch, dass sie weder mit Brom noch mit Halogenwasserstoff fassbare Abkömmlinge geben. Dagegen bilden sie Nitrosite mit $N_2O_3$.

**Terpinen** $C_{10}H_{16}$ (Constitution s. B. **35**, 1170), Kp. 179—181⁰, findet sich im Cardamomenöl. Es ist ausgezeichnet durch seine Beständigkeit gegen verdünnte Mineralsäuren. Es entsteht beim Kochen von Dipenten, Phellandren, Terpinhydrat, Cineol, Terpineol oder Dihydrocarveol mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure, beim Schütteln von Pinen mit wenig conc. Schwefelsäure. Es

ist das beständigste Terpen, das bis jetzt in kein Isomeres umgewandelt worden ist (A. **239**, 38). Das Terpinen riecht cymolartig, ist optisch inactiv. **Terpinennitrosit** $C_{10}H_{16}(NO).O.NO$ oder $C_{10}H_{15}(N.OH)O.NO$, F. **155°**, entsteht durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die Eisessiglösung des Terpinens. Es ist in Alkalilauge unlöslich, gibt aber mit Basen in Alkali lösliche Nitrolamine; mit Ammoniak **Terpinennitrolamin** $C_{10}H_{15}(N.OH).NH_2$, F. 118° (A. **241**, 320).

**Phellandren** $C_{10}H_{16}$ gehört zu den unbeständigsten Terpenen und ist noch nicht in reinem Zustande gewonnen worden. Rechtsdrehendes Phellandren findet sich im Oel des Wasserfenchels (*Phellandrium aquaticum*), im *Bitterfenchelöl* und im *Elemiöl* (A. **246**, 233), linksdrehendes im australischen Eucalyptusöl von *Eucalyptus amygdalina*, im Fichtennadelöl und im Bayöl. — Das Rohphellandren aus Eucalyptusöl scheint ein Gemenge zweier isomerer Terpene zu sein, von denen bei der Oxydation mit Permanganat das eine

$$\left(\begin{matrix}CH_3.C\text{—}CH{=}CH \\ \ddot{C}H\text{—}CH_2\text{—}CH.C_3H_7\end{matrix}\right)$$: α-Oxy-β-isopropyladipinsäure, das andere

$$\left(\begin{matrix}CH_2{:}C\text{——}CH{=}CH \\ \dot{C}H_2\text{—}CH_2\text{—}\dot{C}H.C_3H_7\end{matrix}\right)$$: α-Oxy-β-isopropylglutarsäure liefert. Durch Reduction mit Na und Amylalkohol entsteht ein Dihydrophellandren $C_{10}H_{18}$ (B. **36**, 1749). Die einzigen krystallinischen Derivate sind die (wahrscheinlich bimolecularen) Phellandrennitrosite $C_{10}H_{16}(N_2O_3)$, die je nach der Herkunft verschiedene Schmelzpunkte zeigen, bei der Reduction mit Zink und Eisessig Phellandrendiamine $C_{10}H_{16}(NH_2)_2$ liefern und daher beide N-Atome an Kohlenstoff gebunden enthalten müssen. Durch Reduction mit Na und Alkohol entsteht dagegen aus dem Nitrosit *Tetrahydrocarvon* (S. 415) (A. **287**, 371; **324**, 269). Das Dibromid und das Diamin der einen Phellandrenform gehen leicht in Cymol über.

c) **Hydroterpene.** Mit den im vorhergehenden beschriebenen Terpenen stehen um zwei und um vier Wasserstoffatome reichere Kohlenwasserstoffe in naher Beziehung, die von dem Menthol und dem Tetrahydrocarveol (S. 409, 410) ausgehend erhalten wurden. Die beiden letzteren sind secundäre Ringalkohole des Hexahydro-p-cymols. Durch Abspaltung von Wasser entstehen aus ihnen Menthen und Carvomenthen. Durch Reduction des Menthols mit Jodwasserstoff oder Menthylchlorids mit Na und Alkohol (B. **29**, 317; J. pr. Ch. [2] **60**, 258) wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, der wahrscheinlich Hexahydrocymol ist:

**Hexahydrocymol**, *Menthonaphten* $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CH.CH{<}\begin{matrix}CH_2\text{—}CH_2\\CH_2\text{—}CH_2\end{matrix}{>}CH.CH_3$,

Kp. 169°, $D_0$ 0,8066. Identisch mit diesem Kohlenwasserstoff ist wohl das durch Reduction von Terpinhydrat (B. **28**, R. 433) und das aus dem Harzöl erhaltene Hexahydrocymol (S. 377).

Als Tetrahydro-p-cymole fasst man die beiden Kohlenwasserstoffe

**Carvomenthen** $C_{10}H_{18}$, Kp. 175° (vgl. J. pr. Ch. [2] **60**, 274) und

**Menthen**, *Menthomenthen* $C_{10}H_{18}$, Kp. 167°, $D_{20}$ 0,806 oder 0,814, auf. Letzteres wird zweckmässig aus Menthylchlorid mittelst Kaliumphenolat oder durch trockene Destillation des Menthylxanthogensäuremethylesters $C_{10}H_{19}OCSSCH_3$ dargestellt (B. **29**, 1843; **32**, 3332); aus Menthol erhält man es direkt durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder mit Oxalsäure (C. **1900** I, 1101; 1901 II, 1158; B. **37**, 1374). Nitrosochloride s. B. **29**, 11.

Die Constitution beider Kohlenwasserstoffe folgt aus ihren genetischen Beziehungen zu Carvacrol und Menthol. Das Carvacrol (S. 172) entsteht leicht

durch Umlagerung des Carvons (Constitution vgl. S. 412), das durch Reduction in das Tetrahydrocarveol (S. 410) übergeht, mit dem das Menthol isomer ist; die Constitution des Menthols andrerseits ist durch die Ueberführung des entsprechenden Ketons, des Menthon (S. 414), in 3-Chlorcymol und in Thymol bewiesen. Entzieht man diesen beiden Alkoholen Wasser, oder ihren Chloriden Chlorwasserstoff, so erhält man zwei verschiedene Tetrahydrocymole:

$$CH_3.CH{<}{}^{CH_2-CH(OH)}_{CH_2-CH_2}{>}CH.CH{<}{}^{CH_3}_{CH_3} \rightarrow CH_3.CH{<}{}^{CH_2-CH}_{CH_2-CH_2}{\geqslant}C.CH{<}{}^{CH_3}_{CH_3}$$

Menthol Menthen

$$CH_3.CH{<}{}^{CH(OH)-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}CH.CH{<}{}^{CH_3}_{CH_3} \rightarrow CH_3.C{\leqslant}{}^{CH-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}CH.CH{<}{}^{CH_3}_{CH_3}$$

Tetrahydrocarveol Carvomenthen.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Menthen: 1. Menthenglycol (S. 411), 2. einen Ketoalkohol, $Kp._{13}$ 105°, und 3. die auch aus dem Menthon entstehenden Fettsäuren (B. **27**, 1636).

Anhang. **Sesquiterpene.** In ähnlicher Beziehung wie das Hemiterpen Isopren $C_5H_8$ stehen die Sesqui- und Polyterpene zu den eigentlichen Terpenen. Da die Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$, welche vielleicht z. Th. hydrirte Naphtalinringe enthalten (B. **36**, 1038), in letzterer Zeit mehr Beachtung gefunden haben, seien einige derselben hier aufgeführt:

**Cadinen,** Kp. 270°, $D_{16}$ 0,921, $[\alpha]_D = -98{,}56°$, findet sich in sehr vielen aetherischen Oelen, so im *Oleum Cadinum* (Radiöl), im *Cubebenöl*, im *Sadebaumöl*, im *Sandelholzöl*, *Angosturarindenöl* (C. 1898 II, 666; 1900 I, 858) u. a. m.

**Caryophyllen,** $Kp._{20}$ 137° $D_{20}$ 0,903, $[\alpha]_D = -8{,}959°$, im *Nelken-* und *Copaïvaöl*, Nitrosit α- blaue Nadeln, F. 113°, β- weisse Krystalle, F. 147°; Chlorhydrat, F. 70° (C. 1899 II, 1119).

**Humulen,** Kp. 263—266°, im *Hopfenöl;* Nitrosit, F. 121° (C. 1899 I, 108).

**Galipen** wird ein rechts drehendes Sesquiterpen genannt, welches aus dem Oel der Angosturarinde, *Galipea officinalis*, erhalten wurde (C. 1898 II, 666).

## 2. Alkohole der Terpan- oder Menthangruppe.

I a) **Einsäurige Menthanalkohole.** Vom Hexahydro-p-cymol leiten sich die isomeren Menthole ab.

Secundäre Menthole. **l-Menthol,** *Menthacampher*, 5-*Methyl-2-isopropylhexahydrophenol* $CH_3.CH{<}{}^{CH_2-CH(OH)}_{CH_2-CH_2}{>}CH.CH(CH_3)_2$ (s. o.), F. 42°, Kp. 212°, bildet den Hauptbestandtheil des Pfeffermünzöles aus *Mentha piperita.* Es entsteht durch Reduction von Menthon (J. pr. Ch. [2] **55**, 14) und wird durch Chromsäure zu l-Menthon (S. 415) oxydirt. Durch Abspaltung von Wasser geht es in Menthen (s. o.), durch Reduction in Hexahydrocymol (S. 408) über. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird es in

Oxomenthylsäure $CH_3.CH<\begin{smallmatrix}CH_2-CO_2H\\ CH_2-CH_2-CO.CH(CH_3)_2\end{smallmatrix}$, Kp.₁₅ 174⁰ (A. **289**, 362) und β-Methyladipinsäure $CH_3.CH<\begin{smallmatrix}CH_2.CO_2H\\ CH_2-CH_2-CO_2H\end{smallmatrix}$, F. 89⁰ (B. **27**, 1818), verwandelt.

Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$, Kp. 204⁰. Aethylaether, Kp. 212⁰. Benzoylester, F. 54⁰. Menthylxanthogensäuremethylester, F. 39⁰, liefert bei der trockenen Destillation Menthen (B. **35**, 2473).

**Tetrahydrocarveol** *Carvomenthol* $CH_3.CH<\begin{smallmatrix}CH(OH)-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>CH.CH(CH_3)_2$, dickes Oel, Kp. 221⁰, isomer mit Menthol. Es entsteht aus dem Tetrahydrocarvon, dem Carvenon (S. 410) und dem Carvotanaceton (S. 417) durch Reduction mit Natrium in feuchter, aetherischer Lösung. Aus seinem genetischen Zusammenhang mit Carvacrol (S. 409) folgt seine Constitution.

**Thujamenthol**, *Bihydroisothujol* $C_{10}H_{19}.OH$, Kp. 212⁰, D. 0,9015, $n_D = 1{,}4636$ (20⁰) (B. **28**, 1958), entsteht durch Reduction von Isothujon.

Tertiäre Menthole entstehen aus ihren Jodwasserstoffsäureestern, den Additionsproducten von HJ an Menthen mit Carvomenthen (s. o.), durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd (B. **29**, 1844; J. pr. Ch. [2] **60**, 259); dabei ist bemerkenswerth, dass aus den Menthenen durch Addition der Halogenwasserstoffsäuren dieselben tertiären Menthylhalogenide zu entstehen scheinen, welche man aus Menthol und Tetrahydrocarveol mit den Phosphorhalogeniden oder Halogenwasserstoffsäuren erhält.

**Tertiäres Menthol** $CH_3.CH<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>C(OH).CH(CH_3)_2$, $Kp_{20}$ 100⁰, riecht schwach pfeffermünzartig.

**Tertiäres Carvomenthol** $CH_3.C(OH)<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>CHCH(CH_3)_2$, $Kp_{17}$ 96⁰ bis 100⁰.

b) **Zweisäurige Alkohole.** Hierher gehören die beiden Terpine, cis-Terpin und trans-Terpin, welche den cis- und trans-Dipentendihydrobromiden entsprechen, mit denen sie in genetischer Beziehung stehen, man schreibt ihnen derzeit folgende Formeln zu (vgl. B. **29**, 5; C. 1897 II, 420):

$$\begin{smallmatrix}CH_3\\ HO\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}H\\ C(CH_3)_2OH\end{smallmatrix} \qquad \begin{smallmatrix}HO\\ CH_3\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}H\\ C(CH_3)_2OH\end{smallmatrix}$$

cis-Terpin — trans-Terpin.

mit welchen die Oxydation des Terpinhydrats zu Terebinsäure (S. 425), sowie dessen Entstehung aus Linalool (S. 403) in Einklang stehen. Das Cineol (s. u.) ist als das dem cis-Terpin entsprechende Oxyd zu betrachten.

**Terpin**, cis-*Terpin* $C_{10}H_{18}(OH)_2$, F. 104⁰, Kp. 258⁰, zieht sehr leicht Wasser an, und geht in das **Terpinhydrat** $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$, F. 117⁰, über, aus dem es bei andauerndem Erwärmen auf 100⁰ entsteht. Das Terpin entspricht dem cis-Dipentendihydrobromid (S. 406), aus dem es durch Behandlung

mit Silberacetat in Eisessig und Verseifung der Diacetylverbindung mit alkoholischem Kali erhalten wird. Das Terpinhydrat bildet sich ferner, wenn man Terpentinöl mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol stehen lässt (A. **227**, 284), sowie aus Dipenten- und d-Limonen mit verdünnten Säuren. Es entsteht auch aus Dipenten- und d-Limonendichlorhydrat in Berührung mit Wasser, ferner aus Terpineol (S. 412) und Cineol (s. u.), sowie schliesslich aus den Linaloolen und dem Geraniol (S. 403) mit verdünnten Säuren.

Mit Halogenwasserstoffsäuren entstehen aus Terpinhydrat die cis- und trans-Dihydrohalogenide des Dipentens. Mit verdünnten Säuren gekocht geht es in Terpineole (B. **27**, 443, 815), Cineol, Dipenten, Terpinen, Terpinolen über.

trans-**Terpin** $C_{10}H_{18}(OH)_2$, F. 156 – 158°, Kp. 263—265°, entsteht aus dem trans-Dipentendihydrobromid (s. cis-Terpin), in das es ausschliesslich mit Bromwasserstoff auch wieder übergeht. Es verbindet sich nicht mit Krystallwasser.

**Cineol,** *Eucalyptol* $C_{10}H_{18}O$, Kp. 176°, spec. $D_{16}$ 0,923, $n_D = 1,4559$, eine campherähnlich riechende Flüssigkeit, ist das dem cis-Terpin entsprechende Glycolanhydrid; es findet sich in vielen aetherischen Oelen, im *Oleum cinae*, dem Wurmsamenöl von *Artemisia cina*, dem Cajeputöl, Eucalyptusöl, Rosmarinöl, Salbeiblätteröl u. a. m. Salzsäuregas fällt aus der Petrolaetherlösung des Cineols ein unbeständiges Additionsproduct $C_{10}H_{18}O.HCl$ (?) aus, das durch Wasser in seine Componenten zerlegt wird und zur Abscheidung von Cineol dient. Auch mit Phosphorsäure, Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure u. a. bildet Cineol salzartige Verbindungen (B. **34**, 2689). In Eisessiglösung führen die Halogenwasserstoffsäuren das Cineol in die Dipentendihydrohalogenide über; bei niederer Temperatur entsteht mit Bromwasserstoff das cis-Dipentendihydrobromid (S. 406). Durch Einwirkung von $P_2S_5$ geht Cineol in Cymol über. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird Cineol (1) in Cineolsäure (2) umgewandelt, die durch Erhitzen mit Wasser auf 160—165° in Cinensäure (3) durch Destillation ihres Anhydrids aber Methylheptenon (4) (S. 403) gibt:

```
[1] CH₂—CH——CH₂        [2] CH₂—CHCOOH        [3] CH₂—CHCOOH       [4] CH₂—CH
    |    C(CH₃)₂ |          |    C(CH₃)₂           |    C(CH₃)₂          |    ..
    |    O       |    →     |    O          →      |    O          →     |    C(CH₃)₂
    |    |       |          |    |                 |    |                |    ..
    CH₂—C(CH₃)—CH₂          CH₂—C(CH₃)COOH         CH₂  CH(CH₃)          CH₂—COCH₃.
```

**Cineolsäure** $C_{10}H_{16}O_5$, F. 197° u. Zers., Anhydrid, F. 78°, $Kp._{13}$ 157°.
**Cinensäure** $C_9H_{16}O_3$, F. 84° (B. **33**, 1129; **34**, 2191).

**Menthenglycol** $C_{10}H_{18}(OH)_2$, F. 77°, $Kp._{13}$ 130°, entsteht durch Oxydation von Menthen mit Kaliumpermanganat (B. **27**, 1636). Ein isomeres 3,8-Menthenglycol $C_{10}H_{18}(OH)_2$, F. 81°, $Kp._{10}$ 145°, wird neben Isopulegol (S. 404) durch Behandlung von Citronellal (S. 404) mit verd. Schwefelsäure erhalten; es geht durch Wasserentziehung in Isopulegol über (C. 1897 II, 304).

c) **Dreisäurige Menthanalkohole** wurden durch Oxydation von Menthenalkoholen mit Kaliumpermanganat erhalten.

1. **Trioxyhexahydrocymol** $C_{10}H_{17}[2,8,9](OH)_3$ (1), aus Dihydrocarveol (s. u.) ist syrupförmig und gibt mit verdünnter Schwefelsäure ein indifferentes, ungesättigtes Oxyd $C_{10}H_{16}O$, $Kp._{20}$ 95° (Constit. s B. **36**, 765), mit Chromsäure oxydirt einen Ketonalkohol: 5-Acetylhexahydro-o-kresol, F. 58° (2), der bei weiterer Oxydation in Hexahydro-m-oxy-p-toluylsäure, F. 153° (3), übergeht. Die Constitution der letzteren folgt aus ihrer Umwandlung mit Brom in m-Oxy-p-toluylsäure, F. 203° (4). Aus diesen Versuchen folgen die Constitutionsformeln (B. **28**, 2141):

```
CH₃ CH₃     CH₃ CH₃     CH₃ CH₃      CH₃ CH₂OH    CH₃
  \\//        \\//        \\//          \/           |
   C           C           C           COH          CO          CO₂H         CO₂H
  *CH         *CH         *CH          *CH         *CH          *CH           C
  / \         / \         / \          / \         / \          / \          / \\
H₂C  CH₂ → H₂C  CH₂ → H₂C  CH₂ → H₂C  CH₂ → H₂C  CH₂ → H₂C  CH₂ → HC   CH
H₂C  CH    HC   CO    H₂C  CHOH H₂C  CHOH H₂C  CHOH H₂C  CHOH HC   COH
  \\//       \\/          \/          \/          \/          \/          \//
   C          C           CH          CH          CH          CH          C
  CH₃        CH₃         CH₃         CH₃         CH₃         CH₃         CH₃
Limonen    Carvon   Dihydrocarveol   (1)         (2)         (3)         (4)
```

2. **Trioxyhexahydrocymol, Dioxyterpineol** $C_{10}H_{17}(OH)_3$, F. 121°, aus dem bei 35° schmelzenden Terpineol (s. u.) entstehend, geht mit verdünnter Schwefelsäure behandelt in Carvenon (S. 416) über (A. **277**, 122).

3. **Trioxyhexahydrocymol** $C_{10}H_{17}[1,8,9](OH)_3$, F. 118°, entsteht aus $\Delta_{8,9}(OH)[1]$-Terpineol (S. 413).

4. **Trioxyhexahydrocymol** $C_{10}H_{17}[1,4,8](OH)_3 + H_2O$, F. 110—112° (wasserfrei), $Kp._{20}$ 200°, entsteht aus $\Delta_{4,8}(OH)[1]$-Terpineol (B. **28**, 2296).

d) **Viersäurige Menthanalkohole.** Ein derartiger Körper ist der aus d-Limonen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltene, süss schmeckende: **Limonetrit** $C_{10}H_{16}(OH)_4$, F. 192° (B. **23**, 2315; **28**, 2149).

II. **Menthenalkohole** $C_{10}H_{17}.OH$ liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dreisäurige Alkohole (s. o.).

Durch Reduction der Ketone, Carvon, Eucarvon (S. 420) und Thujon (S. 417) oder Tanaceton entstehen drei verschiedene Alkohole: $C_{10}H_{17}.OH$: 1. **Dihydrocarveol**, Kp. 224°, $D_{27}$ 0,927, $n_D = 1{,}48168$, optisch activ, riecht angenehm, an Terpineole erinnernd; Dihydrocarveolxanthogensäuremethylester liefert bei der trockenen Destillation d-Limonen (B. **33**, 735). 2. **Dihydroeucarveol**, $Kp._{21}$ 109°. 3. **Thujylalkohol**, *Tanacetylalkohol*, $Kp._{13}$ 92,5°, D. 0,9249, $n_D = 1{,}4635$.

**Terpineole:** Das für Parfümeriezwecke verwendete »flüssige Terpineol« des Handels, welches aus Terpinhydrat (S. 410) durch Abspaltung von $2H_2O$ beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure erhalten wird, besteht hauptsächlich aus den beiden isomeren Terpineolen, F. 35° und F. 32°. **$\Delta_{1,2}(OH)[7]$-Terpineol**

$CH_3.C{\lessgtr}^{CH-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}CH.C(OH)(CH_3)_2$, F. 35—36°, Kp. 219°, $D_{20}$ 0,919,

kann auch aus Linalool und Geraniol (S. 403) gewonnen werden. Die Terpineole verschiedener Provenienz sind optisch theils inactiv, theils activ (vgl. B. **28**, 2180). Ueber ein linksdrehendes Terpineol aus Terpentinöl s. C. 1899 I, 1241. Das Terpineol vereinigt sich glatt mit Nitrosylchlorid. Entzieht man dieser Verbindung Salzsäure, so erhält man ein Oxyoxim, F. 134°, das beim Kochen mit verdünnten Säuren in Carvacrol und in Carvon übergeht (B. **29**, R. 587). Daraus folgt, dass im Terpineol und Carvon die Kohlenstoffe in derselben Weise gruppirt sind. Terpineolnitrosochlorid und Limonennitrosochlorid (S. 406) sind entsprechend gebaut (vgl. B. **29**, 9). Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Terpineol (1) in Trioxyhexahydrocymol, F. 121° (2) über, durch Oxydation mit Chromsäure in ein Ketolacton, das Homoterpenylsäuremethylketon $C_{10}H_{16}O_3$ (3), das mit Kaliumpermanganat oxydirt in Essigsäure und Terpenylsäure (4) (S. 424) zerfällt (B. **28**, 1773, 1779):

| (1) | | (2) | | (3) | | (4) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $(CH_3)_2$ | | $(CH_3)_2$ | | $(CH_3)_2$ | | $(CH_3)_2$ |
| $\ddot{C}(OH)$ | | $\ddot{C}(OH)$ | | $\ddot{C}$ —— O | | $\ddot{C}$ —— O |
| CH | | CH | | CH | | CH |
| $CH_2$ $CH_2$ | ⟶ | $CH_2$ $CH_2$ | ⟶ | $CH_2$ $CH_2$ | ⟶ | $CH_2$ $CH_2$ |
| $CH_2$ CH | | $CH_2$ CH(OH) | | $CH_2$ CO— | | $CO_2H$ CO— |
| C | | COH | | CO | | COOH |
| $CH_3$ | | $CH_3$ | | $CH_3$ | | $CH_3$ |

Erhitzt man das Terpineol mit Kaliumbisulfat, so geht es in *Dipenten*, mit Oxalsäure in *Terpinolen* (S. 407) über (A. **275**, 104).

$\Delta_{8,9}(OH)[1]$ **Terpineol** $CH_3C(OH){<}\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}{>}CH.C{<}\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_3\end{smallmatrix}$, F. 32°, Kp. 210°, $D_{20}$ 0,935, liefert mit Permanganat 1,8,9-Trioxyhexahydrocymol, welches durch weitere Oxydation mit Chromsäure 4-Acetyl-1,1-methylhexanol liefert; letztere lässt sich in Tetrahydro-p-acetyltoluol, p-Acetyltoluol und in p-Toluylsäure überführen (B. **35**, 2147; A. **324**, 79).

$\Delta_{4,8}(OH)[1]$ **Terpineol** $CH_3.C(OH){<}\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}{>}C{=}C{<}\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$, F. 69°. Sein Acetat entsteht aus Tribromterpan, oder Tetrahydrodipententribromid (S. 407) mit Eisessig und Zinkstaub. Mit BrH gibt es Dipentendihydrobromid (S. 406), mit NOCl ein blaues Nitrosochlorid, wie Tetramethylaethylen. Folglich enthält es wahrscheinlich ebenfalls eine tertiär-tertiäre Doppelbindung. Ausserdem muss seine OH-Gruppe sich in einer solchen Stellung befinden, dass mit Bromwasserstoff Dipentendihydrobromid entstehen kann.

III. **Menthadiënalkohole.** Der Methylaether eines solchen Alkohols ist in dem **Carveolmethylaether** $C_{10}H_{15}OCH_3$, Kp. 208—212°, D 0,9065, $n_D = 1,47586$ (18°) bekannt geworden, der aus Limonentetrabromid durch Einwirkung von Natrium auf die methylalkoholische Lösung entsteht. Er geht durch Oxydation mit Chromsäure in inactives Carvon über (A **281**, 140). **Iso- oder Pinocarveol** $C_{10}H_{15}.OH$, aus Pinylamin (A. **279**, 387; **300**, 280).

## 8. Basen der Terpan- oder Menthangruppe.

**Menthanbasen** wurden durch Reduction der Oxime von Menthanketonen mit Natrium und Alkohol erhalten oder durch Erhitzen der Ketone mit Ammoniumcarbonat.

R-**Menthylamin** und L-**Menthylamin** $CH_3CH{<}\begin{smallmatrix}CH_2-CH(NH_2)\\CH_2-\quad-CH_2\end{smallmatrix}{>}CHC_3H_7$ Kp. 205°, riechen unangenehm, ziehen $CO_2$ aus der Luft an. Die Basen besitzen entgegengesetztes, aber ungleich grosses Drehungsvermögen, ebenso ihre Derivate (A. **276**, 299). Sie lassen sich durch ihre Formylverbindungen trennen, die beide beim Erhitzen von Menthon mit Ammoniumformiat entstehen. Das R-Formylmenthylamin, F. 117°, ist schwerer löslich. L-Formylmenthylamin, F. 102°. Das L-Menthylamin wird auch aus l-Menthoxim erhalten. Mit salpetriger Säure liefert das L-Menthylamin glatt l-Menthol (S. 409), während das R-Menthylamin grösstenteils in Menthen übergeht (Schlüsse auf Configuration s. A. **300**, 278). Behandelt man die Bromylverbindungen der Menthylamine mit $Ag_2O$, so liefert L-Menthylamin: L-**Menthylhydrazin**

$C_{10}H_{19}NHNH_2$, Kp. 241°, während aus R-Menthylamin Menthazin $C_{10}H_{18}N.NC_{10}H_{18}$, F. 51°, entsteht (C. 1900 I, 654); l-Menthylhydrazin eignet sich zur Spaltung racemischer Aldehyde und Ketone (B. **36**, 1192).

**Tetrahydrocarvylamin**, *Carvomenthylamin*

$$CH_3CH<\begin{matrix}CH(NH_2)-CH_2\\CH_2CH_2\text{———}\end{matrix}>CH.CH(CH_3)_2$$, Kp. 212° (A. **277**, 137).

**Tert. Menthylamin** $CH_3.CH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C(NH_2)CH(CH_3)_2$ und **Tert. Carvomenthylamin** $CH_3.(NH_2).C<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH.CH(CH_3)_2$ wurden aus Menthenhydrobromid, Carvomenthenhydrobromid und Silbercyanat mit darauffolgender Verseifung gewonnen (B. **26**, 2270, 2562).

**Menthenbasen** wurden durch Reduction der Oxime von Menthenketonen dargestellt. **Dihydrocarvylamin** $C_{10}H_{17}NH_2$, Kp. 219°, $D_{20}$ 0,889, $n_D = 1,48294$, optisch activ, entsteht aus Carvonoxim $C_{10}H_{14}:NOH$. Sein Chlorhydrat zerfällt bei 200° glatt in Salmiak und Terpinen, welches dabei theilweise in Cymol übergeht (A. **275**, 120; B. **24**, 3984; vgl. auch A. **328**, 322). **Carylamin** $C_{10}H_{17}NH_2$, aus Caronoxim, ist beständig gegen Permanganatlösung, lagert sich mit Salzsäure in das isomere Vestrylamin um, dessen Chlorhydrat beim Erhitzen Carvestren liefert. **Dihydroeucarvylamin** $C_{10}H_{17}.NH_2$, $Kp._{40}$ 117°, aus Eucarvoxim, sein Chlorhydrat liefert beim Erhitzen *Euterpen* (B. **27**, 3487; A. **305**, 239). **α-Thujonamin** $C_{10}H_{17}NH_2$, aus dem bei 52° schmelzenden Thujonoxim, sein Chlorhydrat gibt beim Erhitzen Isothujen (S. 407). Das bei 90° schmelzende Thujonoxim gibt ein *isomeres* **β-Thujonamin**. Ein drittes **Isothujonamin** entsteht aus dem bei 119° schmelzenden Isothujonoxim (A. **286**, 96). **Pulegonamin** (A. **262**, 13; B. **29**, R. 173).

Nitrolamine wurden aus Nitrosochloriden, z. B. der Limonene, durch Umsetzung mit primären und secundären Basen gewonnen.

## 4. Die Ringketone der Terpan- oder Menthangruppe.

Derartige Ketone finden sich im Pflanzenreich; sie entstehen durch Oxydation der entsprechenden secundären Alkohole, bei weiterer Oxydation geben sie cyclische und aliphatische Carbonsäuren, Abbauproducte, deren Constitution Rückschlüsse auf die Constitution der Ringketone und ihrer Abkömmlinge ermöglicht. Wie andere Ketone, so werden auch die Ringketone der Terpangruppe durch ihre Oxime und ihre schwer löslichen Semicarbazone gekennzeichnet.

### a) Ketomenthane, Ketohexahydro-p-cymole $C_{10}H_{18}O$.

**Menthon** $CH_3CH<\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CH.CH(CH_3)_2$, Kp. 206°, verhält sich zu Menthol wie Campher zu Borneol (S. 429), es findet sich im amerikanischen und russischen Pfeffermünzöl neben Menthol, Estern des Menthols, Menthen und Limonen. Das Menthon ist in zwei optisch activen Modificationen bekannt. Das l-Menthon, $D_{20}$ 0,896, $[\alpha]_D = -28°$, erhält man durch Oxy-

dation des Menthols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur (A. **250**, 322). Durch conc. Schwefelsäure in der Kälte wird das l-Menthon in d-Menthon, $[\alpha]_D = +28°$, umgelagert.

Die Constitution des Menthon (vgl. S. 409) wird bewiesen 1. durch seine Ueberführung in 3-Chlorcymol: Mit $PCl_5$ gibt Menthon Dichlorhexahydrocymol, dieses durch HCl-Abspaltung Tetrahydrochlorcymol, welches durch Dehydrirung mittelst Brom und Chinolin 3-Chlorcymol liefert (B. **29**, 314). 2. Durch die Bildung von Thymol bei der Abspaltung von 2 HBr aus **Dibrommenthon** $C_{10}H_{16}Br_2O$, F. 80°, welches man durch Bromiren von Menthon in Chloroform erhält (B. **29**, 418).

Durch Reduction mit Natrium gibt das l-Menthon: l-*Menthol*, mit Ammoniumformiat: *Menthylamin* (S. 413). Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht *Oxomenthylsäure* $CH_3.CH<^{CH_2.CO_2H}_{CH_2.CH_2-COCH(CH_3)_2}$ und *β-Methyladipinsäure*, mit Caro'schem Reagens: das ε-Lacton der *Dimethyloktanolsäure* $CH_3CH<^{CH_2-CO-O}_{CH_2-CH_2-\dot{C}H.CH(CH_3)_2}$ (B. **27**, 1820; **32**, 3621; **33**, 860); mit verdünnter Salpetersäure entsteht: Nitromenthon, das zu Amidomenthon reducirt werden kann (C. 1898 II, 301). Mit Amylnitrit und Salzsäure geht Menthon in Nitrosomenthon und **Menthoximsäure**, F. 98°, das Oxim der Oxomenthylsäure über (B. **29**, 27).

Mit Natrium und Amylformiat gibt Menthon: **Oxymethylenmenthon**, $Kp._{12}$ 121°. **Benzylidenmenthon**, F. 51° bez. 47°, $Kp._{12}$ 189°, gibt durch Reduction Benzylmenthol, $Kp._9$ 180°, und dieses durch Oxydation Benzylmenthon, $Kp._{10}$ 175—178° (B. **37**, 232), Mit Natrium und $CO_2$ in aetherischer Lösung erhält man aus Menthon: Menthonmono- und -dicarbonsäure (C. 1897 II, 759).

**l-Menthoxim**, F. 59°, Kp. 250°, $[\alpha]_D$ = cc. —42°, wird durch $PCl_5$ in Chloroform, oder mit Essigsäureanhydrid, oder conc. Schwefelsäure in Iso-l-menthoxim, das ε-*Lactam* einer *ε-Amidomethylisopropylcapronsäure*, F. 119°, Kp. 295°, $[\alpha]_D$ = —52,25, umgelagert. Beide Körper geben mit $P_2O_5$: **Menthonitril** $C_9H_{17}CN$, Kp. 225°, das durch Verseifung in die flüssige **Menthonensäure** $C_9H_{17}CO_2H$ übergeht; letztere besitzt analoge Constitution wie die Citronellsäure (S. 404), ist aber mit dieser nicht identisch. Das durch Reduction von Menthonitril entstehende Menthonylamin liefert mit salpetriger Säure ein dem Citronellol (S. 403) sehr nahestehendes Menthocitronellol (A. **296**, 120).

**Tetrahydrocarvon** $CH_3.CH<^{CO.CH_2}_{CH_2.CH_2}>CH.CH(CH_3)_2$, Kp. 223°, $D_{20}$ 0,904, $n_D$ = 1,45539, entsteht durch Oxydation von Tetrahydrocarveol (S. 410), sowie durch Reduction von Caron (S. 416) mit Natrium in feuchtem Aether. Benzylidenverbindung, F. 175° (A. **305**, 266). Oxim, F. 104°, liefert durch Umlagerung mittelst Schwefelsäure wie Menthoxim ein Isoxim, das *ε-Lactam* der *β-Isopropyl-ε-amidoheptansäure* (A. **323**, 323). Semicarbazon, F. 174° (A. **277**, 133; **286**, 107; B. **26**, 822). Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure wird Tetrahydrocarvon in ähnlicher Weise gespalten wie Menthon unter Bildung einer mit

Oxomenthylsäure (s. o.) isomeren Säure: $CH_3CO\diagdown_{CH_2\text{——}CH_2}^{HOOC\text{—}CH_2}\!>CHC_3H_7$ *β-Isopropyl-δ-acetylvalerianisäure*. Durch energische Oxydation wird Isopropylbernsteinsäure gebildet (B. **29**, 27). Mit Caro'schem Reagens (s. o.) entsteht das ε-Lacton der *Isopropylheptanolsäure* $_{CH_3\dot{C}H\text{—}CH_2\text{—}CH_2}^{O\text{—}CO-CH_2}\!>CHC_3H_7$ (B. **32**, 3629).

**Thujamenthon**, Kp. 208°, D 0,891, $n_D$ = 1,44708 (20°), entsteht durch Oxydation von Thujamenthol (B. **28**, 1959); dieses Keton enthält ein anderes Kohlenstoffskelett als Menthon und Tetrahydrocarvon, wahrscheinlich das des Isothujons (S. 417) (A. **323**, 351).

b) **Ketomenthene** $C_{10}H_{16}O$ finden sich einige in der Natur, andere werden durch Oxydation entsprechender Alkohole erhalten. Sie enthalten eine doppelte Bindung.

**Δ⁸-Menthen-6-on** $CH_3CH<_{CH_2\text{—}CO}^{CH_2\text{—}CH}\!>CC_3H_7$, Kp. 207°, D. 0,919, $n_D$ = 1,4733; sein Oxim, *Nitrosomenthen* wird aus Menthennitrosochlorid (S. 408) durch HCl-Abspaltung erhalten (A. **305**, 272).

**Dihydrocarvon**, *Δ⁸,⁹-Menthen-2-on* $_{CH_3}^{CH_2}\!>C.CH<_{CH_2\text{—}CH_2}^{CH_2\text{—}CO}\!>CHCH_3$, Kp. 221°, $D_{19}$ 0,928, $n_D$ = 1,47174; d- und l-Form, entstehen aus den entsprechenden Dihydrocarveolen durch Oxydation oder auch direct durch Reduction der Carvone mit Zk-staub und alkohol. Kali (A. **279**, 377). Benzylidenverbindung $Kp._{10}$ 187—190° (A. **305**, 268). Die Oxime, F. 88°, vereinigen sich zu dem inactiven [d+l]-Oxim, F. 115°. Kocht man Dihydrocarvon mit Eisenchlorid, so geht es in Carvacrol über, vgl. Carvenon und Caron. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und darauf Chromsäure wurde es in 2,5-Methylacetylcyclohexanon übergeführt (vgl. S. 412 u. B. **28**, 2147, 2704).

**Carvenon**, *Carveol*, *Δ³-Menthen-2-on* $CH_3CH<_{CO\text{—}CH}^{CH_2\text{—}CH_2}\!>CH<_{CH_3}^{CH_3}$, Kp. 232°, D. 0,927, $n_D$ = 1,4822, entsteht aus dem bei 121° schmelzenden Dioxyterpineol (S. 412) beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure neben Cymol, durch Isomerisation von Dihydrocarvon mittelst Mineralsäuren oder Ameisensäure, durch Behandlung von Campher oder besser Dichlorcamphan (S. 431) mit Schwefelsäure (J. pr. Ch. [2] **60**, 261; A. **314**, 369). Oxim, F. 91°. Hydroxylaminooxim, F. 163°, (B. **31**, 2896). Semicarbazon, F. 202°. Es ist nahe verwandt mit dem Carvotanaceton (S. 417). Durch Kochen mit Eisenchlorid wird Carvenon zu Carvacrol (S. 172) oxydirt, durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid wird es in Cymol umgewandelt, durch Permanganat wird es zu α-Methylglutarsäure abgebaut (A. **314**, 380).

**Dihydroeucarvon**, $Kp._{14}$ 87°, entsteht aus Dihydroeucarveol (S. 412) (B. **28**, 646); Constitution siehe Eucarvon S. 420. Reducirt man das HJ-Additionsproduct des Dihydroeucarvoxims $C_{10}H_{17}J(NOH)$. F. 162°, mit Zinkstaub und Salzsäure, so erhält man ein Product, das bei der Oxydation **Tetrahydroeucarvon** $C_{10}H_{18}O$, $Kp._{20}$ 108—115°, liefert (B. **31**, 2071).

Die beiden folgenden, mit den Ketomenthenen isomeren Ketone, Caron und Thujon, zeigen das Verhalten gesättigter Ketone; man ist daher geneigt, in ihnen ähnlich wie im Camphen und Pinen (S. 420) *Doppelringe* anzunehmen.

**Caron**, $Kp._{15}$ 100°, lagert sich beim cc. 210° in Carvenon (s. o.), um (B. **32**, 1222). Es entsteht aus Dihydrocarvonhydrobromid mit alkoholischem Kali. Andrerseits wird es durch HBr-Säure wieder in Dihydrocarvonhydrobromid, durch Schwefelsäure in Oxytetrahydrocarvon übergeführt. Das Caron

ist relativ beständig gegen Kaliumpermanganat, von dem es erst bei Wasserbadtemperatur angegriffen und zu Caronsäure oder 1,1-Dimethyl-2,3-trimethylendicarbonsäure (S. 9) oxydirt wird. Im Caron ist demnach ein condensirter Hexamethylen-Trimethylenkern anzunehmen:

$$\text{Caron}\ \begin{matrix} CH_3CH-CO-CH \\ CH_2-CH_2-CH \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HOOCCH \\ HOOCCH \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\ \text{Caronsäure.}$$

Ein **Oxycaron** $C_{10}H_{16}O_2$, $Kp._{19}$ 135°, ist vom Dihydrocarvondibromid aus erhalten worden; letzteres liefert mit Natronlauge Oxybromtetrahydrocarvon, welches bei Behandlung mit methylalkoholischem Kali in Oxycaron übergeht; versetzt man dieses mit verd. Schwefelsäure, so wird es in ein Ketoderivat des Terpins (S. 410) übergeführt (B. **31**, 3208).

**Thujon**, *Tanaceton* $\begin{matrix} (CH_3)_2CHC-CH_2-CO \\ CH_2-CH-CHCH_3 \end{matrix}$ (?) Kp. 200°, D. 0,917, $n_D$ = **1,4511**, findet sich im Rainfarnöl von *Tanacetum vulgare*, im Wermuthöl, Thujaöl, Salbeiöl, Absinthöl und Artemisiaöl von *Artemisia Barellieri*. Oxydirt man das Thujon mit $MnO_4K$, so erhält man die α- und β-**Thuja**- oder **Tanacetketoncarbonsäure** $CH_3.CO.C_7H_{12}.CO_2H$, F. 74° und 78°, beim Erhitzen verwandelt sich die α- in die β-Säure, welcher letzteren vielleicht die Constitution $CH_3COCH_2CH_2C[CH(CH_3)_2]:CHCOOH$ zukommt, da sie durch Oxydation zunächst in ein Diketon $CH_3COCH_2CH_2COCH(CH_3)_2$ und dann in δ-Dimethyllävulinsäure übergeführt wird. Die α-Tanacetketonsäure wird durch Brom und Alkali zu **α-Tanacetogendicarbonsäure** $C_9H_{16}O_4$, F. 142°, einer gesättigten, zweibasischen, leicht ein Anhydrid bildenden Säure abgebaut, welche auch durch Oxydation von Sabinol (S. 418) entsteht. Durch Condensation mit Benzaldehyd bildet das Thujon: **Benzylidenthujon**, $Kp._9$ 178°, welches durch Permanganat in Benzoësäure und Homotanacetogendicarbonsäure $C_{10}H_{16}O_4$, F. 148°, gespalten wird; diese Säure enthält vielleicht ebenso wie die α-Tanacetogendicarbonsäure und das Tanaceton selber noch den Trimethylenring (B. **36**, 4367; vgl. indessen **33**, 1192).

Thujon geht mit alkoholischer Schwefelsäure behandelt in *Isothujon* über. Beim Erwärmen auf 280° verwandelt es sich in *Carvotanaceton*; diese beiden Ketone sind im Gegensatz zum Thujon ungesättigt (B. **28**, 1959). Thujonoxim, F. 54°, geht mit alkoholischer Schwefelsäure in Carvacrylamin über (B. **30**, 325); durch Behandlung mit $PCl_5$ oder mit conc. Schwefelsäure wird es in isomere Oxime, F. 90° bez. 120°, umgewandelt.

**Isothujon** $\begin{matrix} (CH_3)_2CHCH-CH_2-CO \\ CH_3-C{=\!=}CCH_3 \end{matrix}$ (?) Kp. 231°, D. 0,927, $n_D$ = 1,4822 F. 119°. α- und β-Semicarbazon, F. 208° und 148°. Benzylidenisothujon $(C_{10}H_{14}O):CHC_6H_5$, F. 83°. Das Isothujon gibt durch Oxydation ein Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$ und weiterhin β-Isopropyllävulinsäure $CH_3CO CH(C_3H_7).CH_2COOH$; durch Reduction wird Thujamenthol (S. 410) erhalten (A. **323**, 348, 351).

**Carvotanaceton**, $\Delta^6$-*Menthen-2-on* $\begin{matrix} (CH_3)_2CHCH-CH_2-CO \\ CH_2-CH{=}CCH_3 \end{matrix}$, Kp. 228°, $D_{21}$ 0,938, $n_D$ = 1,47926; es gibt bei der Oxydation mit $MnO_4K$ Brenztraubensäure und Isopropylbernsteinsäure (B. **33**, 2457). Oxim, F. 92°. Semicarbazon, F. 177° (B. **28**, 1959). Ein optisch actives, rechtsdrehendes Carvotanaceton entsteht aus Carvonhydrobromid durch Reduction mit Zinkstaub und Methylalkohol (B. **34**, 1924).

In naher Beziehung zum Tanaceton steht das isomere **Sabinol** $C_{10}H_{15}(OH)$, Kp. 209°, $D_{20}$ 0,9432, ein ungesättigter, secundärer Alkohol, welcher in Form seines Essigesters im Sadebaumöl, *Oleum Sabinae*, vorkommt. Es wird durch kurzes Erhitzen mit Zinkstaub in Tanaceton, durch Reduction mit Na und Alkohol in Tanacetylalkohol, durch Wasser entziehende Mittel in Cymol umgewandelt. Es wird durch vorsichtige Oxydation mit $MnO_4K$ in **Sabinylglycerin** $C_{10}H_{15}(OH)_3$, F. 153°, übergeführt, das leicht unter $H_2O$-Abspaltung in Cuminalkohol übergeht; bei energischer Oxydation entsteht $\alpha$-Tanacetogendicarbonsäure (S. 417 und B. **33**, 1191, 1459).

**Pulegon**, $\Delta^{4,8}$-*Menthen-3-on* $CH_3.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CO}{CH_2-CH_2}{>}C{=}C(CH_3)_2$, Kp. 221°, D. 0,936, $n_D = 1{,}4846$, ist in den aetherischen Oelen von *Mentha pulegium* und *Hedeoma pulegoïdes* enthalten, die unter dem Namen *Poleiöl* in den Handel kommen. Durch Addition von Wasserstoff geht das Pulegon in Menthon über, durch Oxydation wird es in $\beta$-Methyladipinsäure und Aceton, durch Erhitzen mit Ameisensäure oder mit Wasser unter Druck in Aceton und 3-Methylhexanon gespalten, das durch Oxydation ebenfalls $\beta$-Methyladipinsäure liefert (A. **289**, 337; B. **32**, 3338):

$$CH_3.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CO}{CH_2-CH_2}{>}C{:}C(CH_3)_2 \xrightarrow{2H} CH_3CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO}{CH_2.CH_2}{>}CH.CH(CH_3)_2$$

$$\downarrow$$

$$CH_3.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CO}{CH_2-CH_2}{>}CH_2[+CO(CH_3)_2] \longrightarrow CH_3CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-COOH}{CH_2-CH_2\diagup}COOH.$$

Condensirt man andrerseits Methylhexanon und Aceton mittelst Alkalien, so wird ein stellungsisomeres Pulegon, Kp. 215°, erhalten (A. **300**, 267).

Kocht man Pulegondibromid mit Natriummethylatlösung, so entsteht Pulegensäure $C_{10}H_{16}O_2$, wahrscheinlich unter Uebergang des sechsgliedrigen in ein fünfgliedriges Ringsystem:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3CH.CH_2.CO}{\dot{C}H_2.CH_2.\dot{C}Br.CBr(CH_3)_2} \longrightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3CH.CH-COOH}{\dot{C}H_2.CH_2{>}C{:}C(CH_3)_2};$$

aus der Pulegensäure $CO_2$-Abspaltung entsteht der Kohlenwasserstoff Pulegen $C_9H_{16}$, Kp. 139°, durch D. 0,791, dessen Nitrosochlorid sich in ein dem Campherphoron (S. 438) sehr nahestehendes Keton überführen lässt (A. **327**, 125).

Benzylidenpulegon, Kp. 203° (A. **305**, 267). Mit Hydroxylamin erhält man normales Pulegonoxim, F. 119°, neben einem Hydroxylaminadditionsproduct: Pulegonhydroxylamin $C_{10}H_{17}O(NHOH)$, F. 157°, welches durch Oxydation Nitrosomenthon, F. 35°, durch Reduction Amidomenthon liefert (B. **31**, 1809; **32**, 3365).

**Isopulegon**, $\Delta^{8,9}$-*Menthen-3-on* $CH_3CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CO}{CH_2-CH_2}{>}CHC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_3}$, $Kp._{14}$ 103°, wird aus Pulegonhydrobromid mit basischem Bleinitrat, sowie aus seinem Alkohol, Isopulegol, dem Condensationsproducte des Citronellals (S. 404), durch Oxydation erhalten. Es enthält 2 asymmetrische C-Atome, tritt daher in verschiedenen geometrisch isomeren, optisch activen Modificationen auf. Durch Behandlung mit Barytwasser wird es in Pulegon zurückverwandelt (B. **32**, 3357).

c) **Menthadiënketone**, *Ketodihydro*-p-*cymole* $C_{10}H_{14}O$. Von diesen ist das früher als Carvol, jetzt als Carvon bezeichnete Keton am wichtigsten wegen seiner genetischen Beziehung zu dem mit ihm isomeren Carvacrol und dem Limonen. Wie von

den letzteren sind auch von dem Carvon drei Modificationen, das d-, das l- und das [d + l]-Carvon bekannt.

**d-Carvon** $C_{10}H_{14}O = CH_3.C\langle{}^{CH-CH_2}_{CO-CH_2}\rangle\overset{*}{C}H.C\langle{}^{CH_3}_{CH_2}$, $[\alpha]_D = +62^0$, Kp. $225^0$, findet sich im Kümmelöl und im Dillöl Es geht beim Erhitzen mit Kalihydrat, Phosphorsäure oder Ameisensäure (B. **32**, 1517) in das isomere Carvacrol oder 2-Methyl-5-isopropylphenol über, man nimmt daher an, dass in dem Carvon die CO-Gruppe, wie die Hydroxylgruppe im Carvacrol, in Orthostellung zur Methylgruppe sich befindet. Mit $PCl_5$ liefert Carvon ein Carvondichlorid $C_{10}H_{14}Cl_2$, welches bei der Destillation mit Chinolin 2-Chlorcymol liefert (B. **32**, 2555). Durch Reduction wird das Carvon unter verschiedenen Bedingungen in Dihydrocarveol (S. 412), Dihydrocarvon (S. 416) oder das bimoleculare Dicarvelon $(C_{10}H_{15}O)_2$ übergeführt (A. **305**, 223; B. **32**, 1323); beim Behandeln mit Ammoniumformiat geht es in Dihydrocarvylamin (S. 414) über. Durch Oxydation mit $MnO_4K$ wird aus Carvon: *Oxyterpenylsäure* $C_8H_{12}O_5$ gebildet, die leicht ein Dilacton $C_8H_{10}O_4$, F. $129^0$ (B. **27**, 3333; **28**, 2148), bildet. Die Carvone verbinden sich mit Schwefelwasserstoff, Chlor- und Bromwasserstoff und Brom (B. **28**, R. 548; A. **305**, 235); Aufspaltung der Carvontribromide zu *Carvenoliden* $C_{10}H_{14}O_2$ s. A. **305**, 245. Mit Natriumbisulfit erhält man das Na-Salz der Carvondihydrodisulfonsäure (C. 1900 I, 1155).

Mit Acetessigester vereinigt sich Carvon bei Gegenwart von Natriumalkoholat zu einem dicyclischen Condensationsproduct (B. **36**, 225).

**l-Carvon**, $[\alpha]_D = -62^0$, Kp. $225^0$, kommt im Krauseminzöl, und im Kuromojiöl (B **24**, 81) vor. Es wird durch Destillation seiner bei $187^0$ schmelzenden Schwefelwasserstoffverbindung mit Kalilauge rein erhalten (A. **305**, 224).

[d + l]-**Carvon**, Kp. $225^0$, entsteht durch Vermischen von d- und l-Carvon, sowie durch Oxydation von Carveolmethylaether (S. 413). Bildung aus Terpineol s. B. **29**, R. 587.

Mit den entsprechenden drei Limonenen sind die drei Carvone durch die drei Carvoxime verknüpft, die nicht nur aus den Carvonen durch Hydroxylamin, sondern auch aus den Limonennitrosochloriden mit alkoholischem Kali erhalten werden, und zwar entsprechen sich d-Carvon und l-Limonen einerseits, l-Carvon und d-Limonen andrerseits, indem das l-Limonennitrosochlorid d-Carvoxim, das d-Limonennitrosochlorid l-Carvoxim gibt.

d-**Carvoxim**, $[\alpha]_D = +39{,}71^0$, und l-**Carvoxim**, $[\alpha]_D = -39{,}34^0$, schmelzen bei $72^0$. [d+l]-**Carvoxim**, F. $93^0$, entsteht aus Dipentennitroso-

chlorid (S. 407). Mit conc. Schwefelsäure lagert sich Carvoxim in p-Amidothymol um (vgl. S. 71: Umlagerung von β-Phenylhydroxylamin zu p-Amidophenol; A **279**, 366). **Hydroxylaminocarvoxim** $C_{10}H_{15}(NOH).NHOH$, Syrup, liefert bei der Oxydation das Dioxim eines Diketons $C_{10}H_{14}O_2$, F. 185—187°, welches auch aus Carvon direkt durch Luftoxydation bei Gegenwart von Baryt entsteht und wahrscheinlich 1,4-*Methylisopropenyldihydroresorcin* ist (B. **34**, 2105).

**Iso- oder Pinocarvon** $C_{10}H_{14}O$, Kp. 223°, $D_{19}$ 0,989, $n_D = 1,5067$, entsteht durch Oxydation von Pinocarveol (S. 413). Oxim F. 98°.

**Eucarvon** $C_{10}H_{14}O$, $Kp._{25}$ 104°, $D_{20}$ 0,948, entsteht aus Carvonhydrobromid mit alkoholischem Kali und gibt mit methylalkoholischem Kali bei einer bestimmten Temperatur eine tiefblaue, unbeständige Färbung. Oxim, F. 106°; Semicarbazon, F. 184°. Das Eucarvon entspricht wahrscheinlich dem Caron (S. 416), da es aus Carvon in ähnlicher Weise entsteht wie dieses aus Dihydrocarvon. Bei der Reduction des Eucarvons zu Dihydroeucarveol (S. 412) erfolgt die Aufspaltung des dreigliedrigen unter Bildung eines siebengliedrigen Ringes; es folgt dies aus der Oxydation des Dihydroeucarveols bez. Dihydroeucarvons zu gem-Dimethylbernsteinsäure, sowie des Tetrahydroeucarvons (S. 416) zu gem-Dimethyladipinsäure (B **31**, 2068; vgl. dagegen A. **305**, 244):

```
CH3CH.CO.CH             CH3C . CO . CH           CH3CH. CO.CH2
            >C(CH3)2                  >C(CH3)2                >C(CH3)2
  CH2.CH2.CH              CH.CH2.CH                CH2. CH:CH
    Caron                  Eucarvon              Dihydroeucarvon.
```

Di- und Tetrahydroeucarvon wären demnach: Methyl-gem-dimethylcycloheptenon und -heptanon.

## C. Camphangruppe.

Der wichtigste Abkömmling dieser Gruppe ist der Campher, in dem man nach Bredt das Keton eines Hexahydrobenzols vor sich hat, in dem zwei in p-Stellung befindliche Kohlenstoffatome durch die Gruppe $CH_3.C.CH_3$ miteinander verbunden sind; an dem einen dieser Kohlenstoffatome steht ausserdem noch eine Methylgruppe. In den zu dem Campher in naher Beziehung stehenden Kohlenwasserstoffen hätte man alsdann wahrscheinlich ein ähnliches Kohlenstoffskelett anzunehmen:

```
CH2——CH——CH2          CH2——CH——CH            CH2——CH ——CH2
|  CH3.C.CH3 |         |  CH3.C.CH3  ||(?)     |    _ C(CH3)2|
CH2    C——CO           CH2——C - - -CH          CH- —C====CH
       CH3                  CH3                     CH3
  Campher C10H16O          Camphen                 Pinen.
```

Dem Campher sehr ähnlich ist das Fenchon. Das von dem Fenchon sich ableitende Fenchen wird daher neben Camphen und Pinen gestellt.

### 1. Kohlenwasserstoffe.

**Camphen** $C_{10}H_{16}$ (Constitution vgl. auch B. **35**, 1016: C. **1902** II, 591), F 48° (53°), Kp 160°, $n_D = 1,45514$ (54°), ist in einer d-, einer l- und einer optisch inactiven Modification bekannt, die

sich chemisch gleich verhalten. Camphen ist durch Umwandlung in Isoborneol (S. 426), im Citronellaöl von *Andropogon nardus*, im Ingweröl, im Kessoöl und im Campheröl nachgewiesen worden (B. **27**, R. 163). Es entsteht aus Borneol mit Kaliumbisulfat bei 200°, aus Isoborneol mit $ZnCl_2$ oder verdünnter Schwefelsäure, aus Pinenhydrochlorid mit Natriumacetat und Eisessig bei 200° oder beim Erwärmen mit Anilin.

Durch Einleiten von HCl in eine alkoholische Camphenlösung entsteht **Camphenhydrochlorid** $C_{10}H_{17}Cl$, F. 149–151° (vgl. B. **29**, 545), identisch mit Isobornylchlorid aus Isoborneol (S. 426). Aus Camphen und Brom in Aether wird **Camphendibromid** $C_{10}H_{16}Br_2$, F. 91°, $Kp._{15}$ 154° (B. **33**, 3426), daneben flüssiges **Bromcamphen** $C_{10}H_{15}Br$ erhalten (B. **29**, 544, 697, 900). Durch Behandlung mit Eisessig und conc. Schwefelsäure entsteht aus Camphen: Isoborneolacetat. Durch Einwirkung von rauch. Salpetersäure auf eine Chloroformlösung von Camphen entsteht ein Additionsproduct $C_{10}H_{16}(HNO_3)$, $Kp._{10}$ 110°, welches mit alkoholischer Kalilauge Camphen regenerirt (C. **1900** II, 261).

Mit Chromylchlorid in $CS_2$-Lösung liefert das Camphen eine Verbindung $C_{10}H_{16}2CrO_2Cl_2$, welches durch Wasser in eigentümlicher Weise zersetzt wird unter Bildung eines Aldehydes, des sog. **Camphenilanaldehydes** $C_{10}H_{16}O$, F. 70°, $Kp._{14}$ 96°. Durch Oxydation gibt dieser Aldehyd 2 isomere **Camphenilansäuren** $C_{10}H_{16}O_2$, F. 65 und 118°, welche durch Vermittlung der entsprechenden $\alpha$-Bromsäure in **Oxycamphenilansäure**, *Camphenilolsäure* $C_{10}H_{16}O_3$, F. 171°, übergeführt werden können. Letztere Säure wird auch direct durch Oxydation von Camphen mit Kaliumpermanganat neben anderen Producten (B. **37**, 1033) erhalten; sie gibt durch weitere Oxydation unter Abspaltung von $CO_2$ ein Keton, das **Camphenilon** $C_{10}H_{14}O$, F. 35°, $Kp._{12}$ 81°, ein niederes Homologe des Camphers (S. 429), welches jenem im Geruch und Verhalten ähnlich ist. Der Camphenilanaldehyd und die Camphenilolsäure verdanken ihre Entstehung wahrscheinlich Umlagerungen des zunächst entstehenden Campherglycols (S. 427) gemäss den folgenden Formeln (A. **310**, 112).

$$\underset{\text{Camphen}}{C_{10}H_{16}} \rightarrow \underset{\text{Camphenglycol}}{C_{10}H_{16}(OH)_2} \begin{cases} \rightarrow \underset{\text{Camphenilanaldehyd}}{C_8H_{14}{>}CH.CHO} \rightarrow \underset{\text{Camphenilansäure}}{C_8H_{14}{>}CHCOOH} \\ \qquad\qquad\downarrow \\ \rightarrow \underset{\text{Camphenilolsäure}}{C_8H_{14}{>}C(OH)COOH} \rightarrow \underset{\text{Camphenilon}}{C_8H_{14}{>}CO} \end{cases}$$

Oxydirt man Camphen mit verdünnter Salpetersäure, so erhält man beim Eindampfen der Oxydationsflüssigkeit hauptsächlich die dreibasische **Carboxylapocamphersäure**, *Camphosäure*, $C_7H_{11}(CO_2H)_3$, F. 196°. Destillirt man jedoch die Oxydationsflüssigkeit mit Wasserdampf, so gehen verschiedene andere Producte über, von denen das Camphenilon (s. o.) und **Camphenilnitrit** $C_8H_{14}{>}C{:}CHONO$, $Kp._{12}$ 147°, erwähnt sein mögen. Das Camphenilnitrit gibt bei der Reduction Camphenilanaldehyd (s. o.), durch Oxydation mit $MnO_4K$ oder Einwirkung von alkoh. Kali: Camphenilon. Aehnliche Producte erhält man aus Camphen mit salpetriger Säure (B. **32**, 1498). Umwandlung in Camphenilanaldehyd erleidet das Camphen auch im Thierkörper (C. **1903** I, 594).

Durch Oxydation mit Chromsäure wird aus Camphen Campher gebildet.

**Dihydrocamphen**, *Camphan* $C_{10}H_{18}$, F. 155°, Kp. 159°, entsteht aus Pinenhydrochlorid oder -hydrojodid mit Natrium und Alkohol oder Zinkstaub und

HJ-Säure. Es ist optisch inactiv und sublimirt sehr leicht; gibt beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure Nitrocamphan, F. 125—129° (B. 33, 1006; C. 1903 I, 512). **Isodihydrocamphen**, F. 85°, Kp. 162°, entsteht durch Erhitzen von Isoborneol (S. 426) mit Zinkstaub auf 220° (B. 33, 774).

**Bornylen** $C_{10}H_{16}$, F. 98°, Kp. 150°, sehr leicht flüchtig, entsteht aus Bornyljodid (S. 426) mit conc. alkohol. Kali neben dem isomeren Camphen, welches durch Umwandlung in Isobornylacetat (S. 426) abgetrennt wird. Bornylen gibt bei der Oxydation mit $MnO_4K$: Camphersäure (S. 437) (B. 33, 2121).

**Pinen** $C_{10}H_{16}$ (Constitution s. o.), Kp. 155°, $D_{20}$ 0,858, $n_D$ = 1,46553 (21°), bildet den Hauptbestandtheil der aus verschiedenen Nadelhölzern, besonders den Pinusarten, gewonnenen aetherischen Oele: der Terpentinöle. Pinen findet sich auch in vielen anderen aetherischen Oelen, dem Eucalyptusöl, Wachholderbeeröl, Salbeiöl u. a. m.

**Terpentinöl.** Der aus den Nadelhölzern ausfliessende Harzsaft, Terpentin genannt, besteht aus einer Lösung von Harzen in Terpentinöl, welches beim Destilliren mit Wasser übergeht, während das Harz Colophonium (Geigenharz) zurückbleibt. Das Terpentinöl ist eine farblose Flüssigkeit, D. 0,856—0,87, Kp. 158—160°; den ihm anhaftenden Geruch verdankt es durch Einwirkung der Luft sich bildenden superoxydartigen Oxydationsproducten (B. 29, R. 871; 31, 3040). In Wasser ist es fast unlöslich, mischt sich mit absolutem Alkohol und Aether. Es löst Schwefel, Phosphor und Kautschuk, und dient zur Darstellung von Firnissen und Oelfarben.

Je nach der Herkunft unterscheiden sich die Terpentinöle, namentlich durch ihr verschiedenes optisches Drehungsvermögen.

Leitet man Terpentinöl durch glühende Röhren, so bilden sich Isopren (S. 403), Toluol, m-Xylol, Naphtalin, Anthracen, Methylanthracen, Phenanthren u. a. m. Erhitzt man Terpentinöl mit Jod, so entstehen m-Xylol, wenig p-Xylol und Cymol, Pseudocumol, Mesitylen, Durol und Polyterpene.

d-**Pinen** wird durch fractionirte Destillation aus amerikanischem Terpentinöl, l-**Pinen** aus französischem Terpentinöl erhalten, aber nicht chemisch rein. Stellt man aus diesen Modificationen das leicht zu reinigende Pinennitrosochlorid dar und setzt es mit Anilin um, so erhält man chemisch reines inactives Pinen von den weiter oben angegebenen Eigenschaften.

Das Pinen enthält eine doppelte Bindung. Es vereinigt sich mit 2Cl oder 2Br zu Verbindungen, die beim Erhitzen in Halogenwasserstoff und p-Cymol zerfallen. Das Dibromid, F. 170°, liefert bei der Behandlung mit Zinkstaub ein mit Pinen und Camphen isomeres Terpen, F. 67°, Kp. 153°, welches keine doppelte Bindung zu enthalten scheint, ein sog. *Tricyclen*; dasselbe Product findet sich in geringer Menge im rohen Camphen (B. 37, 1035). Das Pinen lässt sich mit conc Schwefelsäure oder mit Hilfe seiner Halogenwasserstoffadditionsproducte (S. 423) in Camphen, durch Erhitzen auf 250 bis 270° in Dipenten umlagern. Durch Einwirkung feuchter Halogenwasserstoffsäuren entstehen aus Pinen Dipentendihydrohalogenide (S. 407), wahrscheinlich unter Zwischenbildung von Terpinhydrat, das bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure auf Pinen erhalten wird.

**d-Pinenhydrochlorid,** *künstlicher Campher* $C_{10}H_{17}Cl$, F. 125°, Kp. 208°, entsteht durch Einleiten von trockener Salzsäure in gut gekühltes Pinen. Es bildet eine weisse Krystallmasse, die nach Campher riecht. Das Hydrochlorid aus d-Pinen ist optisch inactiv, das l-Pinenhydrochlorid ist linksdrehend $[\alpha]_D = -30^0$ ungefähr. Pinenhydrobromid, F. 40° (A. **227**, 282). Durch Abspaltung von HCl oder HBr entsteht Camphen. Pinenhydrojodid $C_{10}H_{17}J$, $Kp._{15}$ 119°. Die Pinenhydrohalogenide sind sehr wahrscheinlich identisch mit den Bornylhaloïden (S. 426); es findet also bei der Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Pinen ein ›Gleiten‹ der Pinenbrücke in die Camphenstellung statt (vgl. Formeln S. 420) (B. **32**, 2302) Unterchlorige Säure addirt sich an Pinen unter Lösung der doppelten Bindung und des viergliedrigen *Piceanringes* (S. 424). Durch Einwirkung von Alkalien auf die entstehenden Dichlorhydrine $C_{10}H_{18}O_2Cl_2$ wurden Pinoloxyd, Sobrerytrit, Pinolchlorhydrine (S. 428) u. a. Verb. erhalten (B. **32**, 2064).

**Pinennitrosochlorid,** F. 103°, wird mit Nitrosylchlorid, oder Amylnitrit, Eisessig und Salzsäure erhalten. Beim Stehen mit Aether-Chlorwasserstoff liefert es, ebenso wie Limonennitrosochlorid (S. 406): Hydrochlorcarvoxim (B. **29**, 12); mit CNK setzt es sich zu Nitrosocyanid, F. 171°, um (C. 1902 II, 363). **Pinennitrosobromid,** F. 92°. Mit Basen liefern die Pinennitrosobromide leicht inactive Nitrolamine. Durch Reduction von Pinennitrosochlorid mit Natrium und Alkohol entsteht **Nitrosopinen** $C_{10}H_{14}:N.OH$, F. 132° (B. **28**, 646), das mit Zinkstaub und Essigsäure in Pinylamin $C_{10}H_{15}.NH_2$ übergeht; daneben entsteht ein mit Campher isomeres Keton **Pinocamphon** $C_{10}H_{16}O$, Kp. 212°, welchem folgende Formel zukommen dürfte:

$$CO<\begin{matrix}CH_2 & \text{———————} & CH \\ & CH_2< & \\ CH(CH_3) & \text{———} & CH\end{matrix}>C(CH_3)_2 \quad (A.\ \mathbf{313},\ 367).$$

Eingehend sind die Oxydationsproducte des Pinens untersucht worden. Schon an der Luft absorbirt das Terpentinöl allmählich Sauerstoff unter Bildung von Superoxyden (B. **31**, 3046) und verharzt, daneben treten Ameisensäure, Essigsäure und in geringer Menge Cymol auf; über die Bildung von Pinolhydrat aus Pinen an der Luft unter Mitwirkung des Sonnenlichtes s. S. 427. Durch energische Oxydationsmittel wie Salpetersäure entsteht Terebinsäure (S. 425), p-Toluylsäure, Terephtalsäure u. a. m. Durch Chromsäuremischung wird als Hauptproduct Terpenylsäure (s. u.) erhalten. — Durch Oxydation mit Mercuriacetat entsteht $\Delta^6$-Oxy[6]-menthenon-[2], *Methylisopropyldihydroresorcin* $C_{10}H_{16}O_2$, $Kp._{20}$ 171°, ein Ketoalkohol, der durch Oxydation mit $MnO_4K$ Terpenylsäure (s. u.), durch Kochen mit verd. Schwefelsäure Carvacrol liefert (B. **36**, 3575).

Durch vorsichtige Oxydation von Pinen mit Kaliumpermanganat erhält man aus jedenfalls zunächst gebildetem Pinenglycol (S. 427), als Hauptproduct die **Pinonsäure** $C_{10}H_{16}O_3$, F. 104°, $Kp._{15}$ 187°, eine Ketoncarbonsäure; daneben finden sich: eine isomere flüssige, rechtsdrehende $\alpha$-Pinonsäure, welche ganz analoge Abbauproducte liefert wie die feste Säure (B. **33**, 2662), ferner **Pinoylameisensäure** $C_{10}H_{14}O_5$, F. 79°, eine Ketondicarbonsäure, und **Nopinsäure** $C_{10}H_{16}O_3$, F. 127°, eine $\alpha$-Oxysäure, die durch Schwefelsäure in Dihydrocuminsäure, durch weitere Oxydation in das Keton $C_9H_{14}O$, **Nopinon,** Kp. 210°, übergeführt wird (B **29**, 1923; C. 1899; II, 1052); vielleicht verdankt die Nopinsäure ihre Entstehung einer Beimengung des Pinens an *Pseudopinen*, welches die doppelte Bindung vom Kern zur Methylengruppe enthält (B. **33**. 1458).

Aus der leicht angreifbaren Pinonsäure wird durch Oxydation mit Brom und Alkali oder mit verdünnter Salpetersäure die sehr beständige **Pinsäure**

$C_9H_{14}O_4$, F. 102⁰, und aus dieser durch Vermittelung der α-Brom- und α-Oxypinsäure und Oxydation der letzteren: die **Norpinsäure** $C_8H_{12}O_4$, F. **174⁰**, erhalten. Die beiden letzteren sehr beständigen Säuren enthalten wahrscheinlich einen Tetramethylenring entsprechend den Formeln:

```
          CH2 ——                             CH2 ——
COOHCH<           >CHCH2COOH     COOHCH<           >CHCOOH
          C(CH3)2                            C(CH3)2
      Pinsäure                          Norpinsäure.
```

Baeyer nimmt daher in Uebereinstimmung mit Wagner auch für Pinonsäure und Pinen das Vorhandensein eines viergliedrigen sog. Piceanringes an (B. **29**, 2776):

```
      CH                     HOCO                      HOCO
CH3.C     CH2           CH3CO      CH2         HOOC.CO      CH2
 |  CH2  |  (vgl. S. 420)  |  CH2  |            |  CH2  |
HC       CH             HC       CH             HC       CH
    C—(CH3)2                C—(CH3)2                 C—(CH3)2
  Pinen.                 Pinonsäure.            Pinoylameisensre.
```

Der Abbau der Pinonsäure und Pinoylameisensäure ist ferner auf zwei anderen Wegen erreicht worden:

1. Durch Chromsäure wird aus Pinonsäure die **Ketoisocamphersäure** $C_{10}H_{17}O_5$ erhalten, welche auch durch Oxydation von Campholensäure (S. **436**) entsteht. Die Ketoisocamphersäure kann zu **Isocamphoronsäure** $COOHC(CH_3)_2CH(CH_2COOH)_2$ (Synthese: C. **1901** I, 221) und weiterhin zu **Dimethyltricarballylsäure** $COOHC(CH_3)_2CH(COOH)CH_2COOH$ abgebaut werden; die Constitution der letzteren Säure wird durch die Spaltung der entsprechenden Oxysäure (B. **30**, 1959) beim Schmelzen mit Kali in Dimethylbernsteinsäure und Oxalsäure bewiesen (vgl. Oxycamphoronsäure, S. **442**). Die eigenartige Bildung der Ketoisocamphersäure aus der Pinonsäure kann man neueren Interpretationen zufolge (vgl. B. **32**, 2080) so auffassen, dass sich ähnlich den Uebergängen des Pinens in Camphen (S. 422) zunächst der 4-gliedrige Piceanring der Pinonsäure in den fünfgliedrigen Camphoceanring (S. **435**) umlagert:

```
   CH2 — CHCH2COOH                CH2 ———— CHCH2COOH                CH2 —— CHCH2COOH
                     ——→  CH(OH)<                         →   HOCO/
CH3COCH - - C(CH3)2      H2O      C(CH3)(OH).C(CH3)2             CH3CO.C(CH3)2
   Pinonsäure             α-Dioxydihydrocampholensre         Ketoisocamphersre.
```

2. Durch Erhitzen mit Säuren erleidet die Pinonsäure unter intermediärer hydrolytischer Spaltung eine Umlagerung zu **Homoterpenylsäuremethylketon**,

[*Methoaethylheptanonolid*] $(CH_3)_2C.CH.CH_2.COO$ / $CH_2.CH_2.CO.CH_3$, einer Substanz, die wir als Abbauproduct des Terpineols (S. **413**) bereits kennen gelernt haben. Ebenso wird Pinoylameisensäure zu **Homoterpenoylameisensäure**

$(CH_3)_2C.CH.CH_2.COO$ / $CH_2.CH_2.CO\ COOH$ umgelagert. Diese Umlagerungsproducte liefern bei weiterer Oxydation (B. **29**, 2775):

| | |
|---|---|
| Homoterpenylsäure | $(CH_3)_2C.CH.CH_2.COO$ / $CH_2.CH_2.COOH$ |
| Terpenylsäure | $(CH_3)_2C.CH.CH_2.COO$ / $CH_2COOH$ |
| Terebinsäure | $(CH_3)_2C.CH.CH_2.COO$ / $COOH$ |

**Terebinsäure** $C_7H_{10}O_4$, F. 175°, zuerst durch Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure erhalten, entsteht auch durch Oxydation von Terpenylsäure am besten mit Permanganat, sowie von Isopropylbernsteinsäure mit Chromsäure. Synthetisch wird sie auch durch Condensation von Aceton und Brombernsteinsäureester mit Zinkkupfer erhalten; vgl. a. Teraconsäure (B. **29**, 933; C. 1898 I, 558; 1899 I, 1158). Sie verhält sich analog den Paraconsäuren (s. Bd. I). Durch Erhitzen liefert sie unter $CO_2$-Abspaltung **Brenzterebinsäure** $(CH_3)_2C:CHCH_2COOH$ (s. Bd. I), daneben **Isocaprolacton** und **Teraconsäure** $(CH_3)_2C:C(COOH)CH_2COOH$, aus der sie durch Erwärmen mit Mineralsäuren wiedergewonnen wird. Mit Barythydrat gibt die Terebinsäure das krystallisirende Baryumsalz der Diaterebinsäure oder Oxyisopropyl-bernsteinsäure. Durch Oxydation mit Salpetersäure wird die Terebinsäure in Dicarboxyvalerolactonsäure $CO_2H.C(CH_3)CH(COOH)CH_2COO$ übergeführt (B. **32**, 3662). Ueber Bildung der Terebinsäure aus Caronsäure s. S. 9.

**Terpenylsäure** $C_8H_{12}O_4$, F. 90°, entsteht durch Oxydation von Terpentinöl mit Chromsäuremischung und von Homoterpenylsäure mit Salpetersäure (B. **29**, 2789). Sie liefert bei der Destillation **Teracrylsäure** $(CH_3)_2C:CH(CH_3)CH_2COOH$ (s. Bd. I). Durch Reduction geht die Terpenylsäure in β-Isopropylglutarsäure über, aus der sie durch Oxydation mit Chromsäure wiedergewonnen wird (vgl. B. **29**, 930, 2621; C. 1899 I, 1157). Oxyterpenylsäure vgl. S. 419.

**Homoterpenylsäure** $C_9H_{14}O_4$, F. 102°, entsteht durch Oxydation von Homoterpenoylameisensäure (s. o.) mit rauchender Salpetersäure oder mit Bleioxyd (B. **29**, 1916).

Die Oxydation des Pinens zu Pinonsäure und die hydrolytische Umlagerung der letzteren zu Homoterpenylsäuremethylketon ist gewissermassen als die Umkehrung der Vorgänge zu betrachten, die sich bei der hydrolytischen Ueberführung des Pinens in Terpinhydrat, Terpineol (S. 413) und der oxydativen Spaltung des letzteren zu Homoterpenylsäuremethylketon (S. 412) vollziehen.

**Fenchen** $C_{10}H_{16}$, entsteht aus Fenchylchloriden (S. 427) durch Erwärmen mit Anilin, Chinolin oder alkohol. Kali; je nach der Natur des verwendeten Fenchylchlorids erhält man rechtsdrehende, linksdrehende oder auch inactive Fenchene, deren Kochpunkte zwischen 144—156° schwanken. Das Fenchen addirt Halogen und Halogenwasserstoff; die HX-Additionsproducte scheinen z. Th. mit den Fenchylhaloïden zusammenzufallen. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert Fenchen Oxyfenchensäure $C_{10}H_{16}O_3$, und zwar liefern D-l- und L-d-[1]) Fenchen die beiden optischen Antipoden dieser Säure, F. 153°, $[\alpha]_D = \pm 57°$, während das leichter angreifbare D-d-Fenchen eine schwach rechtsdrehende Oxyfenchensäure, F. 139°, gibt. Durch Oxydation dieser Säuren erhält man Ketone $C_9H_{14}O$, Fenchocamphorone, F. 110° bez. 63°, niedere Homologe des Camphers (s Camphenilon S. 421), die diesem sehr ähnlich sind und durch weitere Oxydation Apocamphersäure (S. 441) geben, die man leicht auch aus Fenchen mit Salpetersäure erhält (A **302**, 371; **315**, 273; C 1898 I, 575; C. 1899 II, 1052). Dieser Abbau des Fenchens wird durch folgende Formelreihe skizzirt (s a. Fenchon S. 443):

1) Die grossen Buchstaben D- und L- bezeichnen das zur Darstellung verwandte (d- oder l-) Fenchon.

$C_7H_{12}<{C:CH_2 \atop \dot{C}H} \longrightarrow C_7H_{12}<{C(OH)COOH \atop \dot{C}H_2} \rightarrow C_7H_{12}<{CO \atop \dot{C}H_2} \longrightarrow C_7H_{12}<{COOH \atop COOH}$

D-l-Fenchen Oxyfenchensäure Fenchocamphoron Apocamphersre.

**Tetrahydrofenchen** $C_{10}H_{20}$, Kp. 160—165°, $D_{22}$ 0,7945 (22°), $n_D$ = 1,4370, entsteht aus Fenchon und Fenchylalkohol durch Erhitzen mit Jodwasserstoff.

**Dihydrofencholen** $C_9H_{18}$, siehe Fencholensäure S. **443**.

2. **Alkohole.** A. Einsäurige Alkohole: **Borneocampher, Borneol,** *Camphol* $C_{10}H_{17}OH$, F. 203°, Kp. 212°, kommt in drei Modificationen in der Natur vor. d-Borneol findet sich in *Dryobalanops Camphora,* einem auf Borneo und Sumatra wachsenden Baume, ferner im Rosmarin und Spicköl. l-Borneol und inactives Borneol sind im Baldrianöl enthalten, sog. *Baldriancampher.* In Form von Fettsäureestern, besonders von Essigester, findet sich Borneol in vielen Nadelhölzern.

Das Borneol ist dem Japancampher sehr ähnlich, riecht aber zugleich pfefferähnlich, sublimirt leicht. d- und l-Borneol entstehen nebeneinander aus dem Campher durch Reduction mit Natrium und Alkohol (A. **230**, 225) und geben durch Oxydation mit Salpetersäure Campher. Mit Kaliumbisulfat erwärmt spaltet sich Borneol in Wasser und Camphen (S. 421).

Methylaether, Kp. 194°, Aethylaether, Kp. 204° (B. **24**, 3713). Acetylester, F. 29°, rhombisch hemiëdrisch, $Kp._{10}$ 98°, $n_D$ = 1,46635, $[\alpha]_D$ = + 38° 20', findet sich auch im Oel aus *Abies sibirica* (C. **1903** I 515).

Die Bornylhaloïde sind identisch mit den sog. Pinenhydrohaloïden (S. 422); Bornyljodid gibt bei der Behandlung mit Silberacetat und Essigsäure den Essigester des *Terpineols* (S. 413) (B. **32**, 2325), mit alkohol. Kali *Bornylen* (S. 422).

**Isoborneol** $C_{10}H_{17}.OH$, F. 212°, ist noch flüchtiger als Borneol. Es entsteht durch Verseifen seines Acetates mit alkoholischer Kalilauge. Das Acetat, $Kp._{13}$ 107°, entsteht durch Erwärmen von Camphen und Eisessig mit conc. Schwefelsäure auf 50—60° (D. R. P. 67255) (B. **27**, R. 102). Es lässt sich leichter wie Borneol in Wasser und Camphen spalten (vgl. B. **32**, 2304). Das gleiche gilt von den Haloïdderivaten des Isoborneols, welche man auch aus Camphen (S. 420) durch Anlagerung von Halogenwasserstoff erhält; aus Isobornylchlorid besteht auch grösstentheils das Einwirkungsproduct von $PCl_5$ auf Borneol (B. **32**, 2325).

**Campholalkohol** $C_{10}H_{19}OH$, Kp 203°, bildet sich aus Campholaminchlorhydrat (S. 428) mit Silbernitrit (B. **27**, R. 126).

**Camphelalkohol** $C_9H_{17}OH$, F. 25°, Kp. 179°, entsteht aus Camphelaminchlorhydrat (S. 428) mit Silbernitrit Er ist ein tertiärer Alkohol, der leicht in Wasser und den Kohlenwasserstoff $C_9H_{16}$ zerfällt (B. **27**, R. 126).

**Fenchylalkohol** $C_{10}H_{17}.OH$, F. 45°, Kp. 201°, D. 0,933, entsteht in zwei Modificationen: durch Reduction von d- und l-Fenchon (S. **443**). Er riecht durchdringend und äusserst unangenehm L-d-Fenchylalkohol $[\alpha]_D$ = + 10° 36', entsteht aus l-Fenchon, und D l-Fenchylalkohol $[\alpha]_D$ = — 10° 35' aus d-Fenchon (A. **284**, 331). Siehe auch Fenchen S. **425**.

**Fenchylchloride** $C_{10}H_{17}Cl$, entstehen aus Fenchylalkohol mit $PCl_5$, mit Salzsäure oder aus Fenchen (S. 425) mit Chlorwasserstoff. Die Fenchylchloride verschiedener Provenienz zeigen verschiedenes optisches Drehungsvermögen und sind wahrscheinlich zumeist noch Gemische isomerer (secundärer und tertiärer?) Chloride, **l-Fenchylbromid** $C_{10}H_{17}Br$, Kp.$_{14}$ 90—100$^0$ (J. pr. Ch. [2] **62**, 1). **D-l-Fenchylacetat**, Kp.$_{10}$ 88$^0$.

**Isofenchylalkohol** F. 62$^0$, Kp.$_{13}$ 98$^0$, sein Acetat entsteht, ähnlich dem Isoborneol (s. o.), aus Fenchen mit Essig-Schwefelsäure. Während der Fenchylalkohol bei der Oxydation Fenchon (S. 443) liefert, gibt der Isofenchylalkohol ein isomeres Keton, Kp. 194$^0$ (J. pr. Ch. [2] **61**, 293).

**Isofencholenalkohol** $C_{10}H_{17}OH$, Kp. 218$^0$, $D_{20}$ 0,927, $n_D = 1,476$, entsteht aus Fencholenamid (S. 443) mit Alkohol und Natrium (A **284**, 337). Er wird leicht durch $MnO_4K$ angegriffen. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wandelt er sich in **Fenchenol** $C_{10}H_{18}O$, Kp. 183$^0$, $D_{20}$ 0 925, $n_D = 1,46108$ um, einen von Cineol, abgesehen von dem Kochpunkt, nicht zu unterscheidenden Körper.

B. Mehrsäurige Alkohole: **Camphenglycol** $C_{10}H_{16}(OH)_2$, F. 199$^0$, aus Camphen mit $MnO_4K$ (B. **23**, 2311; **37**, 1035), geht mit HCl in ein dem Campher isomeres Oxyd, wahrscheinlich Camphenilanaldehyd (S. 421) über.

**Pinenglycol** $C_{10}H_{16}(OH)_2$, Kp.$_{14}$ 145—147$^0$, aus Pinen mit $MnO_4K$, geht mit Salzsäure in Pinol über (B. **27**, 2270).

**Pinolhydrat,** *Sobrerol* $C_{10}H_{16}(OH)_2$ ist in drei Modificationen bekannt. **d-Pinolhydrat,** F. 150$^0$, $[\alpha]_D = +150^0$ und **l-Pinolhydrat,** F. 150$^0$, $[\alpha]_D = -150^0$, entstehen aus rechts- und linksdrehendem Terpentinöl durch Oxydation an der Luft im Sonnenlicht. [d+l]-Pinolhydrat wird aus Pinol durch Behandlung mit Bromwasserstoffsäure und Alkali, sowie durch Vermischen aequimolecularer Mengen d- und l-Pinolhydrat erhalten. Das Pinolhydrat ist eine ungesättigte Verbindung, die mit Brom ein Dibromid, F. 131$^0$, mit Kaliumpermanganat einen viersäurigen Alkohol den sog. **Sobrerytrit** $C_{10}H_{16}(OH)_4$, F. 156$^0$, liefert (B. **29**, 1195, R. 587). Ein isomerer Sobrerytrit, F. 194$^0$, wird aus den Einwirkungsproducten von ClOH auf Pinen (S. 422) gewonnen (B. **32**, 2069).

**Pinol,** [d+l]-*Sobreron* $C_{10}H_{16}O$, Kp. 183$^0$, $D_{20}$ 0,953, $n_D = 1,46949$, optisch inactiv, entsteht aus den drei Pinolhydraten mit verdünnter Schwefelsäure, ferner aus dem Dibromid des Terpineols (S. 413) durch Abspaltung von 2HBr. Es ist so indifferent wie das Cineol (S. 411) gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Säurechloride. Dies und seine Bildung aus Terpineoldibromid entspricht folgender Formel:

$$\underset{\text{Terpineoldibromid}}{CH_3.CBr\Big\langle{}^{CHBr-CH_2}_{CH_2-CH_2}\Big\rangle CH.C(OH)(CH_3)_2} \rightarrow \underset{\text{Pinol.}}{CH_3\overset{\displaystyle\ulcorner\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!O}{C\Big\langle{}^{CH-CH_2}_{CH-CH_2}\Big\rangle CH.C(CH_3)_2}}$$

Das Pinolhydrat ist das diesem Oxyd entsprechende Hydrat: ein Oxyterpineol, das aus dem Pinen durch Sprengung des Piceanringes (S. 424) entsteht.

**Pinoldibromid** $C_{10}H_{16}Br_2O$, F. 94$^0$, Kp.$_{11}$ 143$^0$, geht mit Natrium oder alkoholischem Kali in Pinol über. Mit Bromwasserstoff liefert es **Pinoltribromid** $C_{10}H_{17}Br_3O$, letzteres gibt bei der HBr-Abspaltung ein isomeres **Isopinoldibromid,** das leicht mit Kali i-Carvon und bei der Reduction ein neues Keton **Pinolon** $C_{10}H_{16}O$ bildet (A. **306**, 267). Durch Ameisensäure wird Pinoldibromid zu Cymol reducirt (A. **268**, 225). **Pinolnitrosochlorid** $[C_{10}H_{16}O.NOCl]_2$ (A. **306**, 278), gibt mit Basen Nitrolamine.

**Pinolglycol** $C_{10}H_{16}O(OH)_2$, F. 125°, wird aus Pinoldibromid mit Silberoxyd oder Bleioxydhydrat, sowie aus seinem Diacetat, F. 97°, erhalten (A. **268**, 223). Es entsteht ferner aus **Pinoloxyd** $C_{10}H_{16}O_2$, Kp. 207°, mit verd. Säuren. Letzteres wird aus den Pinendichlorhydrinen (S. 423) mit Alkalien gewonnen und ist als Dianhydrid des Sobrerytrits (s. o.) zu betrachten. Ein stereoisomeres Pinolglycol bildet sich durch Oxydation von Pinol mit $MnO_4K$ (B. **28**, 2710; C. 1898 II, 543). **Pinolchlorhydrine** $C_{10}H_{16}OCl(OH)$, F. 131°, werden ebenfalls aus den Pinendichlorhydrinen und zwar aus l-Pinen in rechtsdrehender aus d-Pinen in linksdrehender Form erhalten (B. **32**, 2070).

**Campherpinakon** $C_{20}H_{34}O_2$, F. 176°, entsteht neben Borneol bei der Reduction von Campher (B. **27**, 2348; vgl. a. B. **29**, R. 675).

3. **Amine** wurden durch Reduction von Nitrosopinen, von Oximen und Nitrilen, sowie aus Ketonen mit Ammoniumformiat erhalten.

**Bornylamin** $C_{10}H_{17}.NH_2$; seine Formylverbindung entsteht durch Erhitzen von Campher mit Ammoniumformiat, die Base selbst durch Reduction von Campheroxim mit Alkohol und Natrium. Bei letzterer Reaction erhält man 2 geometrisch isomere optisch active Basen: Bornylamin, F. 173°, $[\alpha]_D = +45{,}5°$ und Neobornylamin, F. 180°, $[\alpha]_D = -31{,}3°$ (C. 1898 II, 300). Das Bornylamin riecht ähnlich wie Campher und Piperidin. Die Base spaltet sich, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, bei 200—210° unter Bildung von Camphen (A. **269**, 347). **Camphylamin** $C_9H_{15}.CH_2.NH_2$, Kp. 194—196°, entsteht durch Reduction von Campholensäurenitril. Benzoylverbindung, F. 77° (B. **20**, 485; **21**, 1128).

**Campholamin** $C_{10}H_{19}.NH_2$ und **Camphelamin** $C_9H_{17}NH_2$ siehe Campholsäure S. 435.

**Camphenamin** $C_8H_{14}\Big<{CNH_2 \atop \ddot{C}H}$, $Kp._{200}$ 161°, $D_{20}$ 0,9399, entsteht aus Chlorcamphenamin mit Natronlauge, letzteres wird aus Amidoborneol $C_{10}H_{16}(OH)(NH_2)$, dem Reductionsproduct des Amidocamphers (S. 433) gewonnen (B. **33**, 481). Mit salpetriger Säure liefert das Camphenamin einen tertiären ungesättigten Alkohol $C_{10}H_{15}(OH)$, F. 102°, den sog. β-Isocampher, welcher mit dem Campher isomer und diesem in seinen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich ist (A. **313**, 59).

In derselben Beziehung, wie Bornylamin und Camphylamin, stehen Fenchylamin und Fencholenamin zueinander.

**Fenchylamin** $C_{10}H_{17}.NH_2$, Kp. 195°, $D_{22}$ 0,9095, ist in drei Modificationen bekannt, die aus den entsprechenden Fenchonen durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat oder durch Reduction der Fenchonoxime entstehen. d-**Fenchylamin**, $[\alpha]_D = -24{,}89°$, aus d-Fenchon. Das optische Drehungsvermögen einer Reihe von Abkömmlingen ist untersucht: **Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Butyrylfenchylamin**, $[\alpha]_D = -36{,}56°$, $-46{,}62°$, $-53{,}16°$, $-53{,}11°$ (A. **276**, 317).

**Fencholenamin** $C_9H_{15}.CH_2.NH_2$, $Kp._{21-24}$ 110—115°, entsteht durch Reduction des Fencholensäurenitrils (A. **263**, 138).

**Pinylamin** $C_{10}H_{15}.NH_2$, Kp. 207°, D. 0,943, entsteht durch Reduction von Nitrosopinen (S. 423) (A. **268**, 197). Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht das Pinylamin in Iso- oder Pino-carveol (S. 413) über, einen secundären Alkohol, der durch Oxydation Pinocarvon (S. 420) liefert.

**Amidoterebenten** $C_{10}H_{15}NH_2$, Kp. 197—200°, entsteht durch Reduction des zersetzlichen Nitroterebenten, des Einwirkungsproductes von salpetriger Säure auf Terpentinöl. Chlorhydrat, $[\alpha]_D = -48{,}5°$, es ist linksdrehend,

einerlei ob man vom rechts- oder linksdrehenden Terpentinöl ausgeht (B. **22**, R. 108; **24**, R. 204).

4. **Ketone.** In den vorhergehenden Abschnitten sind verschiedene Umwandlungsproducte der beiden einander im Verhalten ähnlichen, in der Constitution verschiedenen Ketone $C_{10}H_{16}O$: Campher und Fenchon abgehandelt worden. Sie gehen durch Reduction in Borneol und Fenchylalkohol über, aus denen sie umgekehrt durch Oxydation erhalten werden können. Bei der Wasserentziehung mit Phosphorsäureanhydrid entsteht aus Campher: p-*Cymol*, aus Fenchon: m-*Cymol*:

$$\text{Borneol} \xleftarrow{2H} \text{Campher} \xrightarrow{-H_2O} \text{p-Cymol}$$
$$\text{Fenchylalkohol} \xleftarrow{2H} \text{Fenchon} \xrightarrow{-H_2O} \text{m-Cymol.}$$

Der Campher ist in zwei optisch activen und einer optisch inactiven Modification bekannt, das Fenchon in zwei optisch activen Modificationen.

**d-Campher, gewöhnlicher Campher, Japancampher** $C_{10}H_{16}O$, F. 175°, Kp. 204°, $[\alpha]_D = +44{,}22^0$ in Alkohol (A. **250**, 352), D. 0,985, ist im Campherbaum *Laurus camphora* enthalten und wird durch Destillation mit Wasserdampf und Sublimation gewonnen. Künstlich wird er durch Oxydation von Borneol mit Salpetersäure und von Camphen (S. 420) mit Chromsäuremischung gebildet. Ueber Bildung von Campher aus Terpentin (Pinen) durch Erhitzen mit Oxalsäure s. C. 1902 II, 975. Er stellt eine farblose, durchscheinende, zähe Masse dar, krystallisirt aus Alkohol und sublimirt leicht in glänzenden Krystallen. Er ist sehr flüchtig und wird therapeutisch verwendet. Mit $P_2O_5$ destillirt bildet Campher reines Cymol (S. 53); beim Kochen mit Jod entsteht Carvacrol $C_{10}H_{14}O$ (S. 172), durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 105—110°: Carvenon (S. 416) neben 1,3,4-Acetylxylol. Beim Kochen mit Salpetersäure bildet er verschiedene Säuren, namentlich d-Camphersäure und Camphoronsäure. Durch Reduction geht er in Borneol (S. 426) über.

**l-Campher, Matricariacampher** findet sich im Oel von *Matricaria Parthenium*, gleicht dem d-Campher bis auf das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -44{,}22^0$. Er gibt bei der Oxydation l-Camphersäure.

[d+l]-**Campher,** F. 178,6°, entsteht durch Vermischen von d- und l-Campher, durch Oxydation von i-Borneol, und i-Camphen mit Chromsäure (B. **12**, 1756); wird auch durch Racemisirung von gewöhnlichem Campher mittelst Aluminiumchlorid gewonnen (C. 1899 I, 1243).

**Constitution des Camphers.** Die von Kekulé 1873 aufgestellte Campherformel (1) gab befriedigende Rechenschaft von dem Uebergang des Camphers in p-Cymol und in Carvacrol. Dagegen liess sich mit ihr die sehr leicht eintretende Anhydridbildung der Camphersäure, die zu einem sieben-

gliederigen Ring geführt hätte, nicht mit unseren Erfahrungen über die Anhydridbildung aliphatischer Dicarbonsäuren in Einklang bringen. Auch der Mangel an Additionsfähigkeit blieb unverständlich. Besser entsprachen diesen Verhältnissen die von Kanonnikoff und Bredt für den Campher aufgestellten Formeln, in denen die p-Kohlenstoffatome des Sechserrings im Campher untereinander in unmittelbarer Bindung standen. Die Anhydridbildung der Camphersäure, die damit zu der Aethylenbernsteinsäure in Parallele trat, liess sich mit dieser Formel verstehen. 1893 wies Baeyer darauf hin, dass das Camphersäureanhydrid, da es höher als das Hydrat schmilzt, wahrscheinlich einen n-Glutarsäureanhydridring enthält (A. **276**, 265).

Die Camphersäure ist nicht das einzige Oxydationsproduct des Camphers; sie geht bei weiterer Oxydation in Camphansäure und in Camphoronsäure über. In der Camphoronsäure (S. 442) erkannte J. Bredt $\alpha\alpha\beta$-Trimethyltricarballylsäure, da sie beim Erhitzen in Trimethylbernsteinsäureanhydrid, Isobuttersäure, Kohlensäure, Wasser und Kohle zerfällt, während andrerseits beim Schmelzen der aus ihr gewonnenen Camphoransäure, des Lactons der Oxycamphoronsäure, mit Kali glatt Trimethylbernsteinsäure und Oxalsäure entsteht. Er schliesst daraus, dass die Kohlenstoffgruppirung der Camphoronsäure, also auch der Trimethylbernsteinsäure in der Camphansäure, Camphersäure und dem Campher vorhanden sein müsse. Die von ihm 1893 aufgestellte Formel (B. **26**, 3047) kann man sich aus der Kekulé'schen Campherformel so entstanden denken, dass man die Isopropylgruppe um 180° dreht, bis sie innerhalb des Sechserringes liegt und dann ihr mittleres Kohlenstoffatom die beiden Parakohlenstoffatome des Sechserrings verknüpfen lässt unter Wanderung eines H-Atoms und Lösung der doppelten Bindung:

```
 CH3.CHCH3          CH3CHCH3          CH3CHCH3
    |                  |                 |
  / CH \             / C \             / C \               / CH \
CH2     CH2       CH2 |   CO        CH2 |   CH2         CH2  |   CH2
 |       |         |  |   |          |  |   |           | CH3.C.CH3 |
CH      CO        CH2 |   CH2       CH2 |   CO          CH2  |   CO
  \\ C /             \ C /             \ C /               \ C /
     |                 |                 |                   |
    CH3               CH3               CH3                 CH3
(Kekulé 1873)  (Kanonnikoff 1883)   (Bredt 1884)        (Bredt 1893).
```

Die Stellung der CO-Gruppe wird bewiesen durch den Uebergang des Camphers in Carvacrol (S. 429).

Die Oxydation des Camphers (1) zu Camphersäure (2), Camphansäure (3) und Camphoronsäure (4), sowie die Spaltung der letzteren in Trimethylbernsteinsäure (5), die auch unter den Oxydationsproducten des Camphers (B. **26**, 2337) aufgefunden wurde, stellt das nachfolgende Schema dar:

```
CH2 - CH - CH2    CH2 -- CH - CO2H   CH2 -- C -- CO2H   CO2H  CO2H           CO2H
|     |     |     |      |           |      |  \         |     |                |
| (CH3)2C   |  -> | (CH3)2C    --->  | (CH3)2C   O  ->  | (CH3)2C   ---> (CH3)2C
|     |     |     |      |           |      |   |        |     |                |
CH2 -- C -- CO    CH2 -- C -- CO2H   CH2 -- C -- CO     CH2 -- C -- CO2H      CH - CO2H
       |                 |                  |                  |                |
(1)   CH3         (2)   CH3          (3)   CH3          (4)   CH3        (5)  CH3
```

Im Einklang mit dieser Auffassung der Constitution steht die Synthese des Camphers, welche auf folgendem Wege durchführbar ist (Komppa B. **36**, 4332):

Oxalester und $\beta$-Dimethylglutarsäureester werden durch Natriumaethylat zu Diketoapocamphersäureester (1) kondensirt; dieser wird durch Methyliren mit Jodmethyl und Natrium in alkoholischer Lösung in Diketocampher-

säureester (2) umgewandelt; mittelst der Zwischenproducte: Dioxy-, Dehydro- und Bromcamphersäure lässt sich die Diketocamphersäure zu [d + l]-Camphersäure (3) reduciren. Camphersäureanhydrid wird durch Na-Amalgam zu dem Lacton Campholid (4) reducirt, welches sich mit Cyankali zum Nitril der Homocamphersäure (5) verbindet Die Homocamphersäure, welche auch aus Cyancampher durch Verseifung und Spaltung entsteht, gibt durch Destillation ihres Kalksalzes Campher (6):

$$\begin{array}{l} COOR \\ | \\ COOR \end{array} + \begin{array}{l} CH_2—CO_2R \\ \dot{C}(CH_3)_2 \\ \dot{C}H_2—CO_2R \end{array} \longrightarrow (1) \begin{array}{l} CO.CH—CO_2R \\ |\quad \dot{C}(CH_3)_2 \\ CO.\dot{C}H—CO_2R \end{array} \longrightarrow (2) \begin{array}{l} CO\,CH—CO_2R \\ |\quad \dot{C}(CH_3)_2 \\ CO.\dot{C}(CH_3).CO_2R \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CO.CH—CO_2H \\ |\quad \dot{C}(CH_3)_2 \\ CO.\dot{C}(CH_3).CO_2H \end{array} \longrightarrow (3) \begin{array}{l} CH_2.CH—CO_2H \\ |\quad \dot{C}(CH_3)_2 \\ CH_2.\dot{C}(CH_3).CO_2H \end{array} \longrightarrow (4) \begin{array}{l} CH_2.CH—CH_2 \\ |\quad \dot{C}(CH_3)_2 \quad >O \\ CH_2.\dot{C}(CH_3)—CO \end{array}$$

$$\longleftarrow$$

$$\begin{array}{l} CH_2.CH\,CH_2CN \\ |\quad \dot{C}(CH_3)_2 \\ CH_2.\dot{C}(CH_3).COOH \end{array} \longrightarrow (5) \begin{array}{l} CH_2.CH.CH_2CO_2 \\ |\quad \dot{C}(CH_3)_2 \quad >Ca \\ CH_2.\dot{C}(CH_3).CO_2 \end{array} \rightarrow (6) \begin{array}{l} CH_2.CH—CH_2 \\ |\quad \dot{C}(CH_3)_2 | \\ CH_2.\dot{C}(CH_3).\dot{C}O. \end{array}$$

Ueber Stereomerieverhältnisse des Camphermolecüls vgl. A. **316**, 196.

Von dieser Campherformel leiten sich die Formeln für Borneol, für Camphen und zahlreiche andere Verbindungen ab, die mit dem Campher in genetischen Beziehungen stehen. Die Erkenntnis des Zusammenhanges zwischen dem Campher und seinen Umwandlungsproducten wird häufig erschwert durch weitgehende intramoleculare Umlagerungen, welche diese Körper besonders unter dem Einfluss saurer Reagentien erleiden (vgl. β-Campholensäure, β-Campholytsäure u. a. m.).

**Umwandlungsproducte des Camphers.** Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Campher entstehen Mono- und Disubstitutionsproducte: α- und β, **d-Chlorcampher,** F. 92° und 100°. α- und **β-Dichlorcampher,** F. 93° und 77°, α- und **β-Bromcampher,** F. 76° und 61°; über Einwirkung von Natrium auf Bromcampher: Dicampher $(C_{10}H_{15}O)_2$ und Dicamphendion $(C_{10}H_{14}O)_2$ s. C. 1898 I, 295 u. B. **37**, 1569. Mit Magnesium in Aether liefert der α-Bromcampher Brommagnesiumcampher, der sich als sehr geeignet für Synthesen erwiesen hat (B. **36**, 2608; **37**, 749). α- und **β-Dibromcampher,** F. 61° und 115° (vgl. C. 1897 II, 76); über Abbau von α-Dibromcampher s. C. 1900 I, 198.

Mit $PCl_5$ gibt Campher verschiedene **Campherdichloride,** *Dichlorcamphane* $C_8H_{14}\begin{cases} CH_2 \\ \dot{C}Cl_2 \end{cases}$, welche durch Schütteln mit conc. Schwefelsäure unter Aufsprengung der Brückenbindung leicht in Carvenon (S. 416) umgewandelt werden.

Durch Erhitzen von Campher mit alkohol. Schwefelammon wird ein Gemenge von Sulfiden erhalten, das bei der Destillation **Thiocampher** $C_{10}H_{16}S$, rothe Krystalle, F. 119°, Kp.$_{15}$ 104°, und **Thioborneol** $C_{10}H_{17}.SH$, F. 62°, Kp. 225°, liefert (B. **36**, 863).

Durch Erwärmen von Chlorcampher und Bromcampher mit Salpetersäure und beim Chloriren oder Bromiren von Nitrocampher entstehen **Chlor- und Bromnitrocampher,** die durch Reduction mit Kupfer-Zink **Nitrocampher** geben (B. **22**, R. 266; **23**, R. 115; **29**, R. 270; C. 1899 I, 1078). Durch Reduction liefert der Nitrocampher Amidocampher (S. 433). Ein isomerer

Nitrocampher $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CNO_2\\ \ddot{C}(OH)\end{smallmatrix}$ (?), F. 70⁰, entsteht aus Isonitrosocampher (s. u.) durch Oxydation mit Salpetersäure (C. 1902 II, 897).

**Camphersulfosäuren** und ihre Umwandlungsproducte s. B. **28**, R. **643**; **29**, R. 512; C. 1898 I, 619; 1902 II, 1464; 1903 I, 923. Die d-Camphersulfosäure und besonders d-Bromcamphersulfosäure dienen häufig zweckmässig zur Spaltung racemischer Basen.

**Campheroxim** $C_{10}H_{16}:NOH$, F. 118⁰, Kp. 249⁰ (A. **259**, 331), gibt bei der Reduction Bornylamin. Durch Kaliumhypobromit wird es in Bromnitrocamphan $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH_2\\ \dot{C}Br(NO_2)\end{smallmatrix}$, F. 220⁰, übergeführt, das bei der Reduction Nitrocamphan $C_{10}H_{17}.NO_2$, F. 148⁰, gibt (C. 1900 I, 544). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Campheroxim erhält man das Nitrat des **Campherimin** $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH_2\\ \dot{C}:NH\end{smallmatrix}$ (?), F. cc. 95⁰, isomer mit Camphenamin (S. 428) und daneben einen Körper $C_{10}H_{16}N_2O_2$, F. 43⁰, der als Pernitrosocampher oder Camphenylnitrimin bezeichnet wird, mit den Campherdioximen (s. u.) isomer ist, und durch Behandlung mit Schwefelsäure in ein mit dem Campher isomeres Keton übergeführt wird (B. **29**, 2807). Campheroxim und **Campherphenylhydrazon**, $Kp._{17}$ 210⁰, sind auch leicht aus Thiocampher (S. **431**) darstellbar (B. **36**, 868).

**Campherchinon** $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ CO\end{smallmatrix}$, F. 198⁰, entsteht aus Isonitrosocampher durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, durch salpetrige Säure oder Natriumbisulfit, sowie durch Oxydation von Camphocarbonsäure (B. **27**, 1447). Es gleicht den Chinonen und den α-Diketonen, riecht eigenthümlich süsslich, ist mit Wasserdampf flüchtig und sublimirt bei 50—60⁰ in goldgelben Nadeln (A. **274**, 71). Das Campherchinon geht leicht unter dem Einfluss verschiedenster Reagentien in Camphersäurederivate über (vgl. B. **30**, 657, 659). Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in eine Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ umgewandelt: rauchende Schwefelsäure bewirkt dagegen schon bei 0⁰ eine Umlagerung des Campherchinons unter Aufspaltung der $CH_3.C.CH_3$-Brücke (vgl. S. **435**) und Enolisirung einer Ketogruppe (B. **35**, 3829).

**Isonitrosocampher** $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N.OH\\ \dot{C}:O\end{smallmatrix}$, F. 153⁰, bildet sich durch Einwirkung von Amylnitrit und Natriumaethylat auf Campher. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in Camphersäureimid (B. **26**, 241), Acetylchlorid, $PCl_3$ oder Soda und Essigsäureanhydrid in Camphersäuremononitril (B. **29**, R. 651), Zink und verdünnte Säuren in Amidocampher (A. **274**, 71). **Campherchinonphenylhydrazon** $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:NNHC_6H_5\\ \dot{C}O\end{smallmatrix}$, F. 155⁰, erhält man nebst seiner desmotropen Form $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C.N:NC_6H_5\\ \ddot{C}(OH)\end{smallmatrix}$, F. 180⁰, durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Camphocarbonsäure (S. 433) (B. **32**, 1995; vgl. C. 1902 II, 210). **Biscamphanonazin**, *Azocamphenon* $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N.N:C\\ \dot{C}O\quad O\dot{C}\end{smallmatrix}>C_8H_{14}$, F. 222⁰, wird aus Campherchinon mit Hydrazin, sowie aus Azocampher (S. **433**) beim Erhitzen neben Camphenon gewonnen (B. **27**, R. 892; C. **1897** II, 761).

**Campherdioxime**, α-Dioxim, F. 201⁰, β-Dioxim, F. 248⁰, entstehen

aus Isonitrosocampher mit essigsaurem Hydroxylamin. $\gamma$-Dioxim, F. 135°, aus Isonitrosocampher mit freiem Hydroxylamin, geht beim Schmelzen in $\delta$-Dioxim, F. 199°, über. Die Dioxime unterscheiden sich durch ihr optisches Drehungsvermögen (C. 1903 I, 1352); durch Oxydation liefern sie ein Peroxyd $C_{10}H_{16}N_2O_2$, F. 144°. Sie entstehen auch aus dem Brompernitrosocampher, einem Bromirungsproduct des Pernitrosocamphers (s. o.) mit Hydroxylamin (C. 1900 II, 574).

**α-Oxycampher** $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHOH}{\dot{C}O}$, F. 203—205°, entsteht aus Campherchinon (s. o.) durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub; lässt sich leicht alkyliren und acyliren; durch Na-amalgam wird es zu Campher, durch Na und Alkohol aber zu **Campherglycol** $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHOH}{\dot{C}HOH}$, F. 231°, reducirt. Dieses Campherglycol ist nicht identisch mit dem aus Camphen mit $MnO_4K$ entstehenden Glycol (S. 427). Durch Oxydation des Oxycamphers wird Campherchinon regenerirt (B. 35, 3811). — Anscheinend isomer mit dem α-Oxycampher ist das **Campherol** $C_{10}H_{16}O_2$, F. 197—198°, welches in Form einer Glucuronsäureverbindung im Hundeharn beim Verfüttern von Campher erscheint (B. 30, 660).

**Amidocampher** $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.NH_2}{\dot{C}O}$, Kp. 244°, aus Nitrocampher oder besser aus Isonitrosocampher (s. d.) durch Reduction. Paraffinartige Masse, riecht fischartig; condensirt sich schon beim Aufbewahren zu Dihydrocamphenpyrazin $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_N=C}{\dot{C}=\!=N_\dot{C}H}>C_8H_{14}$, F. 116°, und ist als α-Amidoketon überhaupt zu Heteroringbildungen geeignet (vgl. A. 313, 25). Amidocampherchlorhydrat, F. 224°, wirkt ähnlich, aber erheblich schwächer wie Curare. Acetylverbindung, F. 122°. Campherylglycocollester $C_{10}H_{15}O.NHCH_2CO_2C_2H_5$ ist giftig (A. 307, 207; B. 31, 3260; 32, 1538; 35, 3657).

**Azocampher**, *Monoketazocampherchinon* $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{\ddot{N}}}{\dot{C}O}$, F. 74°, gelbe Krystalle, wird durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidocampherchlorhydrat erhalten (B. 26, 1718); mit Kaliumsulfit gibt es ein hydrazinsulfosaures Salz, das durch conc. Salzsäure in Hydrazin und Campherchinon gespalten wird (B. 29, R. 1115).

**Camphenon** $C_8H_{13}\lessdot\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{\dot{C}O}$ (?), F. 168—170°, entsteht neben Azocamphenon durch Erhitzen von Azocampher. Es riecht wie Campher. Oxim, F. 132° (B. 27, R. 590). Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff auf Camphenon s. B. 29, R. 1108.

Zur Angliederung von Kohlenstoffgruppen an das Camphermolekül eignen sich besonders der Natriumcampher $(C_{10}H_{15}O)Na$, aus Campher mit Natrium, und das Camphermagnesiumbromid $(C_{10}H_{15}O)MgBr$, aus α-Bromcampher mit Magnesium in Aether, in Benzol, Toluol oder dergl. gewonnen. Durch Einwirkung $CO_2$, Cyan, Carbonsäure-estern, -chloriden oder -anhydriden, von Aldehyden und Ketonen auf diese Körper werden an der Stelle der Wasserstoffe der $-CH_2$-CO-Gruppe im Campher die Radicale: $-CO_2H$, -CN, -COR, $-CH(OH)R^1$, -C(OH)RR', =CHR eingeführt; die entstehenden Producte sind mannigfacher Umwandlungen fähig:

**d-Camphocarbonsäure** $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCO_2H}{\dot{C}O}$, F. 128° unter $CO_2$-Ent-

wickelung, entsteht aus Campher mit Natrium oder besser Natriumamid und $CO_2$ in Benzol oder aus Bromcampher, Mg und $CO_2$ in Aether (B. **36**, 668, 1305). Die Säure und ihre Ester: Methylester, $Kp._{15}$ 155—160⁰, Aethylester, $Kp._{21}$ 167⁰, geben mit Eisenchlorid grüne und blaue Färbungen. Mit Na und Jodalkylen liefern die Ester Alkylcamphocarbonsäureester: **Methylcamphocarbonsäuremethylester** $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(CH_3)CO_2CH_3\\ \dot{C}O\end{matrix}$, F. 87⁰ (Säure: F. 104⁰ u. Z.), **Aethylcamphocarbonsäureaethylester**, $Kp._{15}$ 165⁰; diese Ester sind z. Th. schwierig verseifbar. Mit Carbonsäurehaloïden setzen sich die Na-Camphocarbonsäureester zu O-acylirten Producten um: $C_8H_{14}<\begin{matrix}CCO_2R\\ \ddot{C}OAc\end{matrix}$; mit Benzolsulfochlorid wurden dagegen neben Benzolsulfinsäure **α-Chlorcamphocarbonsäureester** gebildet; auch **α-Brom-** und **Jodcamphocarbonsäureester** $C_8H_{14}<\begin{matrix}CXCO_2R\\ \dot{C}O\end{matrix}$ sind leicht erhältlich (B. **36**, 1732). Mit Phenylhydrazin und Camphocarbonsäureester erhält man 2 isomere Camphophenylpyrazolone (B. **32**, 1987).

Das Nitril der Camphocarbonsäure, der **Cyancampher** $C_8H_{14}<\begin{matrix}CHCN\\ \dot{C}O\end{matrix}$, F. 127⁰, entsteht aus Na-Campher mit Cyangas, sowie aus Oxymethylencampher (s. u.) durch Erwärmen mit Hydroxylaminchlorhydrat neben einem Oxim (A. **281**, 349). Aus Na-Cyancampher mit Jodalkylen erhält man nebeneinander O- und C-**Alkylcyancampher** $C_8H_{14}<\begin{matrix}C.CN\\ \ddot{C}OAlk\end{matrix}$ und $C_8H_{14}<\begin{matrix}C(Alk)CN\\ \dot{C}O\end{matrix}$, (C. **1903 I**, 1085); aus letzteren erhält man durch Verseifung und $CO_2$-Abspaltung Alkylcampher: **Methylcampher** $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CH_3\\ \dot{C}O\end{matrix}$, F. 38⁰, $[\alpha]_D+27^0$, gibt mit Brom Methylbromcampher, der mit alkohol. Kalilauge **Methylencampher** $(C_{10}H_{14}O)$: $CH_2$. F. 30—35⁰, Kp. 218⁰, $[\alpha]_D+127^0$, liefert (C. 1903 I, 971); **Aethylcampher**, Kp. 226—229⁰. $[\alpha]_D+40^0$, gibt bei gleicher Behandlung: **Aethylidencampher** $(C_{10}H_{14}O):CHCH_3$, $Kp._{10}$ 110—115⁰, $[\alpha]_D+113^0$ (C. 1904 I, 948).

**Oxymethylencampher**, *Formylcampher* $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CHOH\\ \dot{C}O\end{matrix}$, F. 80⁰, $Kp._{28}$ 138⁰, aus Campher mit Natrium oder Natriumaethylat, aus Bromcampher mit Magnesium durch Einwirkung von Ameisenester, ist eine starke Säure: Methylaether $(C_{10}H_{14}O):CHOCH_3$, F. 40⁰, Kp. 262⁰, Acetat $(C_{10}H_{14}O):CHOCOCH_3$, F. 63⁰, Kp. 290—293⁰; mit $PCl_3$ entsteht Chlormethylencampher $(C_{10}H_{14}O):CHCl$ $Kp._{16}$ 119⁰; mit nascir. Blausäure entsteht das Cyanhydrin $(C_{10}H_{15}O)CH<\begin{matrix}OH\\ CN\end{matrix}$, F. 122⁰, welches durch Kochen mit Essigsäureanhydrid Cyanmethylencampher $(C_{10}H_{14}O):CHCN$, F. 46⁰, Kp. 280⁰, das Nitril der Camphermethylencarbonsäure $(C_{10}H_{14}O):CHCO_2H$, F. 101⁰, liefert (A. **281**, 306).

Die homologen Acylcampher $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:C(OH)R\\ \dot{C}O\end{matrix}$ (desmotrope Formen: $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.COR\\ \dot{C}O\end{matrix}$ und $C_8H_{14}<\begin{matrix}C.COR\\ \ddot{C}OH\end{matrix}$) erhält man aus Camphermagnesiumbromid mit Fettsäureestern, -chloriden oder -anhydriden, wobei als Nebenproducte Dicampherylalkylcarbinole $(C_{10}H_{15}O)_2C(OH)Alk$ auftreten (B. **36**, 2633; **37**, 762). **Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, i-Valerylcampher**, $Kp._{11}$ 118⁰, 129⁰,

132°, 141—148°. **Benzoylcampher**, 2 Formen: F. 87°—88° und F. 89°, entsteht auch aus Natriumcampher mit Benzoylchlorid in Toluol (C. 1903 I, 233, 458).

Durch Condensation von Camphermagnesiumbromid mit Aldehyden und Ketonen in Aether resultiren z. Th. sekundäre und tertiäre Alkohole, die theilweise leicht Wasser abspalten: **Campherylmethylcarbinol** $(C_{10}H_{15}O)CH(OH)CH_3$, Kp. 223—226°, entsteht aus Camphermagnesiumbromid mit Acetaldehyd in geringer Menge neben Acetylcampher (s. o.); aus Benzaldehyd und Camphermagnesiumbromid entsteht nur Benzoylcampher. Aus Na-Campher und Benzaldehyd erhält man dagegen **Benzylidencampher** $(C_{10}H_{14}O){:}CHC_6H_5$, F. 96°, der auch durch Reduction von Benzoylcampher entsteht und durch weitere Reduction **Benzylcampher** $(C_{10}H_{15}O)CH_2C_6H_5$, F. 128°, gibt und durch Erhitzen mit Bromwasserstoff zu Benzylidencampholsäure $C_8H_{14}<{CH{:}CHC_6H_5 \atop COOH}$ gespalten wird; wie Benzaldehyd condensiren sich auch andere aromatische Aldehyde mit Na-Campher (C. 1901 II, 418). Aus $(C_{10}H_{15}O)MgBr$ mit Aceton entsteht **Campheryldimethylcarbinol** $(C_{10}H_{15}O)C(OH)(CH_3)_2$, F. 88°, Kp. 210° bis 215°, das durch Kochen mit verd. Schwefelsäure **Isopropylidencampher** $(C_{10}H_{14}O){:}C(CH_3)_2$, Kp. 200—204°, liefert. **Campheryldiphenylcarbinol** $(C_{10}H_{15}O).C(OH)(C_6H_5)_2$, F. 122°, aus $(C_{10}H_{15}O)MgBr$ mit Benzophenon (B. 36, 2627).

Mit Oxalester und Nitriumaethylat condensirt sich der Campher zum Ester der **Campheroxalsäure** $C_8H_{14}<{CH.COCOOH \atop \dot{C}O}$, F. 88°, von der eine Reihe von Abkömmlingen beschrieben sind (C. 1900 I, 905; 1901 II, 544).

**Ringspaltungsproducte des Camphers.** Die Aufspaltung des Campherringsystems kann in erster Phase in zweierlei Art verlaufen; einmal in der Weise, dass sich die Brückengruppe $CH_3\overset{|}{\underset{|}{C}}CH_3$ des Camphers, welche sich in starker Spannung (vgl. S. 3) befindet »aufrichtet«; oder andrerseits die Spaltung findet an der Ketogruppe des Camphers statt, indem sich Derivate des im Campher enthaltenen fünfgliedrigen *Camphocean*ringes (vgl. A. 299, 162) bilden. Beispiele der ersten Art sind die Umwandlungen des Camphers in Cymol, Carvacrol und Carvenon (S. 430).

$$\text{Campher}\quad \begin{array}{l} CH_2\!-\!CH\!-\!\!-\!CH_2 \\ \;|\; CH_3\dot{C}CH_3 \;| \\ CH_2\!-\!\dot{C}(CH_3).CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\!-\!C\!=\!\!=\!\!=\!CH \\ \;|\; CH_3\dot{C}HCH_3 \;| \\ CH_2\!-\!CH(CH_3).CO \end{array}\quad \text{Carvenon.}$$

Eine analoge Reaction ist auch die Umwandlung des Campherchinons (S. 432) durch rauch. Schwefelsäure (vgl. l. c.); vgl. auch die ähnlichen Spaltungen des Carons und Pinens (S. 416, 422).

Der zweiten Gruppe von Spaltungen gehören die Ueberführungen des Camphers in Campholsäure, Campholensäure und Camphersäure an.

a) **Campholsäure** $C_8H_{14}<{CH_3 \atop COOH}$, F. 95°, entsteht durch Erhitzen von Campher und Natrium in Xylol (B. 28, R. 376) oder von Camphernatrium auf 288°. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie zu Camphersäure und Camphoronsäure oxydirt (B. 27, R 752); andrerseits kann man aus Camphersäure Campholsäure wiedergewinnen, indem man Camphersäureanhydrid zu

Campholid (S. **441**) reducirt, dieses mit HBr in Bromcampholsäure überführt und letztere mit Zinkstaub auf 50—60° erwärmt (C. 1900 I, 603). Vgl. auch Benzylidencampholsäure (S. **435**). **Amid**, F. 79°. **Nitril**, F. 72°, Kp. 218°, gibt durch Reduction Campholamin $C_{10}H_{19}NH_2$ Kp. 210°. Das Amid gibt mit Brom und Alkalilauge Camphelylisocyanat, Kp. 201°, aus dem man Camphelamin $C_9H_{17}NH_2$, F. 43°, Kp. 175°, erhält (B. **26**, R. 21; **27**, R. 126). **Isocampholsäure** B. **29**, R. 356.

b) Im Campheroxim lässt sich der Campherring durch Einwirkung von Mineralsäuren sehr leicht aufspalten, es entstehen α- und β-Campholennitril, Isoaminocampher und Dihydrocampholenlacton.

**α-Campholensäure**
$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH{-\!-\!-}CH_2 \\ | \qquad\quad >C(CH_3)_2 | \\ CH{=}C.CH_3 \qquad COOH \end{array}$$
, Kp. 256°, $D_{19}$ 0,992,

optisch activ, $n_D = 1{,}47125$. Das Nitril, Kp. 226°, dieser Säure entsteht aus Campheroxim unter Wasserabspaltung durch verdünnte Schwefelsäure oder Acetylchlorid; durch Reduction liefert das Nitril α-Camphylamin $C_{10}H_{17}NH_2$, Kp. 195°, durch Verseifen mit alkohol. Kali α-Campholenamid, F. 130°, welches mit Alkalihypobromit das niedrigere Homologe des Camphylamins: α-Amidocampholen $C_9H_{15}NH_2$, Kp. 185° (C. 1899, 385), durch weitere Verseifung die Campholensäure gibt. Aus letzterer erhält man durch Oxydation mit $KMnO_4$: **α-Dioxydihydrocampholensäure** $C_9H_{15}(OH)_2CO_2H$, F. 144° (vgl. S. 424), und daneben eine Ketonsäure, die sog. **l-Pinonsäure** (B. **33**, 2661), welche ähnliche Abbauproducte liefert, wie das gleichnamige Oxydationsproduct des Pinens (S. **423**), von dem man daher anzunehmen geneigt ist, dass es sich zuvor in Dihydrodioxycampholensäure umlagere. Durch Oxydation der α-Campholen- oder Dihydrodioxycampholensäure mit Chromsäure erhält man **Isoketocamphersäure** $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3CO.C(CH_3)_2CH(CH_2COOH)_2$, und weiterhin **Isocamphoronsäure** $CO_2H.C(CH_3)_2CH(CH_2COOH)_2$, F. 167° (A. **289**, 19; C. 1899 II, 833); letztere wird durch Erwärmen mit conc. $H_2SO_4$ unter CO-Entwickelung in Terpenylsäure (S. 425) übergeführt (B. **29**, 3006). Die Campholensäure ist gegen Alkalien beständig. Durch Säuren aber wird sie in eigenthümlicher Weise umgelagert (Ch. Zt. 1900, 858) in:

**β-Campholensäure**
$$\begin{array}{l} CH_2{-}C{-\!-\!-}CH_2 \\ | \qquad >CCH_3 | \\ CH_2{-}C{:}(CH_3)_2\ COOH \end{array}$$
, F. 52°, Kp. 245°. Diese

Säure ist optisch inactiv, da sie kein asym. C-Atom enthält. Ihr Nitril, Kp. 220—230°, entsteht durch Einwirkung stärkerer Säuren (conc. HJ-Säure) auf Campheroxim; es gibt bei der Reduction β-Camphylamin, Kp. 197°, durch Verseifung zunächst ein Amid, F. 86°, welches mit Brom und Alkali β-Amidocampholen (C. 1899 II, 385) liefert. Mit $KMnO_4$ liefert die β-Campholensäure ebenfalls eine Dihydroxysäure, F. 146°, daneben aber eine ölige Säure, welche leicht in sog. **Isocamphoron** $C_9H_{14}O$, Kp. 217°, übergeht. Durch Chromsäure wird die β-Campholensäure zu **γ-Acetylisocapronsäure** $CH_3COC(CH_3)_2CH_2CH_2COOH$, F. 48°, oxydirt, die durch weitere Oxydation zu α-Dimethylglutarsäure und α-Dimethylbernsteinsäure abgebaut wurde. Dieselben Spaltungsproducte erhält man auch aus dem Isocamphoron (B. **30**, 242; Bull. soc. chim. (3) **19**, 565). Eigenthümlich ist die Umwandlung der β-Campholensäure durch Erhitzen mit Brom in 1,3,4-Xylylessigsäure (B. **29**, R. 643).

**β-Dihydrocampholenolacton**, F. 30°, Kp. 256°, ist das der β-Campholensäure entsprechende Lacton; es entsteht bei den Zersetzungen des

Campheroxims durch stärkere Säuren als Neben- oder Hauptproduct, und wird auch aus den beiden Campholensäuren, sowie aus dem Isoaminocampher mit Säuren erhalten. Mit Chromsäure oxydirt gibt es Oxydihydrocampholenolacton, F. 144° (B. **30**, 404).

**Isoaminocampher** $C_{10}H_{17}ON$, Kp. 254°, wird neben den oben genannten Körpern durch Einwirkung starker Säuren auf Campheroxim, sowie auf die Campholensäureamide und -nitrile erhalten. Er enthält anscheinend eine primäre Amingruppe und ist dem isomeren Amidocampher (S. 433) sehr ähnlich; er geht leicht in Dihydrocampholenolacton über (B. **30**, 324).

**α-Dihydrocampholensäure** $C_{10}H_{18}O_2$, $Kp._{22}$ 160°; das Nitril, Kp. 225° bis 228°, dieser Säure wird durch Erhitzen des isomeren Campherimins (S. 432) unter Luftzutritt erhalten (B. **33**, 1929) Durch Bromiren und Abspaltung von HBr erhält man eine mit den Campholensäuren isomere Säure $(C_8H_{14})$:CHCOOH, F. 70°, welche durch Oxydation mit $MnO_4K$: **2,2,3-Trimethylcyclopentanon**, F. 165° (C. 1902 I, 585), gibt.

**Campholen** $\begin{matrix} CH_2-C(CH_3) \\ | \\ CH_2-C(CH_3)_2 \end{matrix} > CCH_3$ (?), Kp. 134°, entsteht durch Erhitzen von α- oder besser von β-Campholensäure unter $CO_2$-Abspaltung, ferner aus Campholsäurechlorid mit $P_2O_5$. Es ist optisch inactiv und gibt bei der Oxydation β,β-Dimethyllävulinsäure $CH_3COC(CH_3)_2CH_2COOH$ und as-Dimethylbernsteinsäure. Campholendibromid, F. 97°. Beim Erhitzen mit HJ-Säure auf 280° geht Campholen in Hexahydropseudocumol über, ähnlich wie die β-Campholensäure in Xylylessigsäure (B. **30**, 594) und die Camphersäure in Tetrahydroisoxylol (B. **26**, 3053). Ein anscheinend isomeres Campholen $C_9H_{16}$, Kp. 137°, ist neben Carvacrol aus Chlorcampher mittelst $ZnCl_2$ gewonnen worden (B. **26**, R. 492).

c) **Camphersäure** und deren **Umwandlungs-** und **Abbauproducte.** Es sind vier optisch active und zwei inactive Camphersäuren bekannt:

**d-Camphersäure** $\begin{matrix} CH_2-CH & & COOH \\ | & > C(CH_3)_2 & \\ CH_2-C(CH_3) & & COOH \end{matrix}$, F. 187°, $[\alpha]_D = +49{,}7°$ in Alkohol, entsteht durch Erhitzen von d-Campher oder von Campholsäure mit Salpetersäure (A. **163**, 323) und ist in Folge der Leichtigkeit ihrer Darstellung eingehend untersucht worden. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder beim Behandeln mit Acetylchlorid (A. **226**, 1) geht sie in ihr Anhydrid, F. 221°, Kp. 270°, über.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat oder Natronhydrat gibt die Camphersäure neben einer Reihe flüchtiger Säuren: Isopropylbernsteinsäure, Dihydrocamphersäure, Pseudocamphersäure und verschiedene andere noch nicht näher untersuchte Säuren (C. 1898 I, 505); durch Oxydation mit Salpetersäure erhält man: Camphoronsäure und Dinitrocapronsäure $\begin{matrix} (CH_3)_2C.CO_2H, \\ CH_3.\dot{C}(NO_2)_2 \end{matrix}$ Dimethylmalonsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure (B. **27**, 2092), mit Chromsäure: Camphoronsäure und Trimethylbernsteinsäure (B. **26**, 3048), mit Brom und Wasser: Camphansäure (S. 439) (B. **28**, 2151). Bei der Oxydation der Camphersäure

mit Permanganat entsteht neben Oxalsäure als characteristisches Product eine zweibasische Säure $C_8H_{12}O_5$, F. 121°, die in optische Antipoden zerlegbar ist, bei der Reduction mit HJ-Säure $\alpha\beta\beta$-Trimethylglutarsäure und $\alpha\beta\beta$-Trimethylglutarlactonsäure liefert, und deren Formel und Bildung sich in folgender Weise darstellen lassen (C. 1900 I, 468):

$$\begin{array}{l} CH_2-CH\text{———}COOH \\ | \qquad\qquad > C(CH_3)_2 \\ CH_2-C(CH_3)-COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} COOH \\ \vdots \\ COOH \end{array} + O < \begin{array}{l} CH\text{———}COOH \\ \qquad > C(CH_3)_2 \\ C(CH_3)-COOH. \end{array}$$

Bei der Destillation von camphersaurem Calcium entsteht **Camphoron** $\begin{array}{l} CH_2-C[:C(CH_3)_2] \\ CH_2\text{——}CH(CH_3) \end{array}>CO$, Kp.$_{10}$ 83° (B. **26**, 3053); es findet also bei dieser Reaction nicht nur *cyclische Ketonbildung* (S. 6), sondern auch eine Aufrichtung der Campherbrücke $CH_3.C.CH_3$ (S. 435) statt. Die zuerst aus den Oxydationsproducten gefolgerte Constitution des Camphorons wird bestätigt durch seine Synthese aus 2-Methylcyclopentanon (S. 14) und Aceton mit Natriumaethylat (C. 1900 I, 604), und die Spaltung in diese Componenten beim Erhitzen mit Aetzkali (A. **331**, 322), sowie durch sein Verhalten gegen Hydroxylamin, mit dem es ein Additionsproduct: Camphoronhydroxylamin $C_9H_{15}O(NHOH)$, F. 120°, gibt (B. **32**, 1343). Durch Reduction mit Na und Alkohol gelangt man zu einem sec. Alkohol Dihydrocamphorol $C_9H_{17}.OH$ und hieraus mit $CrO_3$ zum Dihydrocamphoron $C_9H_{16}O$, Kp. 184—185° (vgl. auch Pulegen S. 418) (B. **37**, 236).

Beim Erhitzen der Camphersäure mit HJ-Säure entsteht Tetra- und Hexahydroisoxylol.

Die d-Camphersäure bildet zwei Reihen saurer Ester, die einen, $\alpha$-Estersäuren, entstehen durch theilweise Verseifung der neutralen Ester, die anderen, $\beta$-Estersäuren, durch theilweise Esterification der Säuren (B. **26**, 289). Electrolyse der Estersäuren s. B. **26**, 600, R. 87, 614, 688.

**Dichlorid** $C_8H_{14}<\begin{array}{c}CCl_2\\CO\end{array}>O$, Kp.$_{15}$ 140° (B. **28**, R. 229).

**Diamid** $C_8H_{14}C_2O_2(NH_2)_2$, F. 197°, gibt mit Kaliumhypobromit den Körper $C_{10}H_{16}N_2O_2$, F. 235°, wahrscheinlich das Ureïd einer dem Campholacton (S. 440) entsprechenden Oxysäure (B. **27**, R. 894).

**Campheramidsäuren** $\alpha$-: F. 177° und $\beta$-: F. 180°; die $\alpha$-Säure entsteht aus dem Anhydrid mit Ammoniak, sowie aus Isonitrosocampher mit Salzsäure, die $\beta$-Säure aus dem Campherimid mit Natronlauge (B. **29**, R. 96). Abbauproducte dieser beiden Säuren s. S. 440.

**Camphersäureimid** $C_8H_{14}(CO)_2NH$, F. 248°, Kp. 300°, entsteht aus Camphersäureanhydrid durch Destillation im $NH_3$-Strom, sowie auch aus Isonitrosocampher (B. **26**, 58, 242; A. **257**, 308; **328**, 342); in schwefelsaurer Lösung wird Campherimid an Bleielectroden zu 2 isomeren Lactamen, **Camphidonen** $C_8H_{14}<\begin{array}{c}CH_2\\CO\end{array}>NH$, $\alpha$-: F. 230-232°, Kp. 295°, $\beta$-: F. 225°, Kp. 308° (vgl. auch das *Campholimidin* S. 441) und weiterhin zu der Base **Camphidin** $C_8H_{14}(CH_2)_2NH$, F. 186°, Kp. 209°, reducirt (B. **34**, 3274).

**Camphersäuremethylimid** $C_8H_{14}(CO)_2NCH_3$, F. 41°, aus Camphersäureimidsilber und Jodmethyl und aus dem Methylisoimid durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (B. **29**, R. 96).

**Camphersäuremethylisoimid** $C_8H_{14}<\begin{array}{c}C{=}N.CH_3\\CO\end{array}>O$, F. 134°, aus Camphermethylaminsäure mit Acetylchlorid oder $PCl_3$ (B. **26**, R. 688).

**Campherylhydroxylamin** $C_8H_{14}(CO)_2N.OH$, F. 225⁰ (B. **27**, R. 893), scheint identisch zu sein mit dem sog. *Camphernitrophenol*, welches man beim Kochen von Nitrocampher mit Salzsäure erhält (C. 1899 I, 111).

**α-Camphernitrilsäure,** *Cyanlauronsäure* $C_8H_{14}(CN)COOH$, F. 152⁰, entsteht aus α-Campheramidsäure durch Behandlung mit Acetylchlorid und darauf mit Ammoniak, oder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isonitrosocampher (S. 432 und B. **29**, R. 651, 779). **β-Camphernitrilsäure,** F. 110—113⁰, aus β-Campheramidsäure. Bei der Destillation ihrer Kalksalze liefern beide isomeren Säuren unter Ringspaltung das Nitril der Dimethylheptensäure $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)CN$, $Kp._{14}$ 89—90⁰, welches auch durch Destillation von Camphersäureimid und der Campheramidsäuren mit Kalk entsteht und das niedere Homologe des Citronellsäurenitrils (S. 404) ist (A. **328**, 338).

l-**Camphersäure** entsteht durch Oxydation von Matricariacampher, gleicht bis auf das Drehungsvermögen in jeder Hinsicht der d-Camphersäure.

[d+l]-**Camphersäure,** *Paracamphersäure*, F. 204⁰, entsteht beim Vermischen alkoholischer Lösungen aequimolecularer Mengen d- und l-Camphersäure (B. **28**, R. 229).

Ueber die Synthese der [d+l]-Camphersäure vgl. S. 431.

d-**Isocamphersäure,** *d-cistrans-Camphersäure*, F. 171⁰, $[\alpha]_D = +48^0$; durch Erhitzen von l-Camphersäure mit Wasser oder besser mit einem Gemisch von Eisessig und Salzsäure wird zum Theil rechtsdrehende sog. Isocamphersäure erhalten, sie bildet kein eigenes Anhydrid, lässt sich daher mittelst Acetylchlorid leicht von der l-Camphersäure trennen.

l-**Isocamphersäure,** $[\alpha]_D = -48^0$, entsteht ebenso aus d-Camphersäure sowie aus d-Camphersäurechlorid.

[d+l]-**Isocamphersäure,** F. 191⁰, wird durch Vereinigung von d- und l-Isocamphersäure erhalten. Durch Erhitzen der Isocamphersäuren werden die entsprechenden Camphersäureanhydride gebildet (B. **27**, 2001). Krystallformen der Camphersäuren vgl. B. **29**, 1700.

**Camphansäure** 
$$\begin{matrix} CH_2-C(COOH)-\!\!-\!\!-O \\ | \qquad\qquad >C(CH_3)_2 \;| \\ CH_2-C(CH_3)-\!\!-\!\!-CO \end{matrix}$$
, F. 201⁰, entsteht aus Bromcamphersäureanhydrid beim Kochen mit Wasser. Die Camphansäure wird durch Salpetersäure und Chromsäure (B. **18**, 2989) zu Camphoronsäure oxydirt. Durch Destillation zerfällt sie in Isolauronolsäure (S. 440) und Isodihydrolaurolacton unter Abspaltung von $CO_2$ (A. **227**, 1). Ueber den Abbau des Camphansäurenitrils zu Camphononsäure, einer 2,2,3-Trimethylcyclopentanon-3-carbonsäure s. C. 1901 II, 1308. — Weitere Brom- und Oxycamphersäuren vgl. B. **29**, R. 772, 861; C. 1899 I, 789.

**Dehydrocamphersäure** 
$$\begin{matrix} CH=C-COOH \\ | \qquad >C(CH_3)_2 \\ CH_2-C(CH_3).COOH \end{matrix}$$
, F. 202—203⁰, wird durch Erhitzen von Chlorcamphersäurediphenylester mit Chinolin und darauf folgende Verseifung gewonnen; sie bildet selber kein Anhydrid, geht aber bei der Destillation in das Anhydrid der Isodehydrocamphersäure (Säure F. 178 bis 179⁰, Anhydrid F. 182—183⁰) über, daneben entsteht unter $CO_2$-Abspaltung Lauronolsäure (s. u.) (B. **35**, 1286).

Behandelt man die beiden Campheramidsäuren (S. 438) mit Brom und Alkali, so entstehen zwei isomere Aminosäuren: Die α-Campheramidsäure gibt

**Aminodihydrolauronolsäure,** die *β*-Campheramidsäure **Aminodihydro-*α*-campholytsäure:**

$$\begin{array}{l}CH_2\text{—}CH.CONH_2\\ |\quad\quad >C(CH_3)_2\\ CH_2.C(CH_3).COOH\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}CH_2\text{—}CH.NH_2\\ |\quad\quad >C(CH_3)_2,\\ CH_2.C(CH_3)COOH\end{array} \begin{array}{l}CH_2\text{—}CH.COOH\\ |\quad\quad >C(CH_3)_2\\ CH_2.C(CH_3).CONH_2\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}CH_2\text{—}CH.COOH\\ |\quad\quad >C(CH_3)_2\\ CH_2.C(CH_3).NH_2.\end{array}$$

Die Aminodihydrolauronolsäure (auch *Aminolauronsäure* genannt) gibt beim Behandeln mit Acetanhydrid ein Lactam $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}NH\\ \dot{C}O\end{smallmatrix}$, dessen Nitrosoverbindung beim Kochen mit Kalilauge in das entsprechende Lacton, Dihydrolaurolacton $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}O\\ \dot{C}O\end{smallmatrix}$, F. 32°, übergeht (B. 35, 1291). Die Aminodihydro-*α*-campholytsäure, welche man auch aus Camphersäurechlorimid mit Natriumalkoholat darstellen kann, gibt ebenfalls leicht ein Lactam und auf demselben Wege ein Lacton $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ \dot{O}\end{smallmatrix}$, Dihydrocampholytolacton, F. 116° (A. 314, 392).

**Lauronolsäure** $\begin{array}{l}CH\text{==}CH\diagdown\\ |\quad\quad\quad\quad C(CH_3)_2\\ CH_2\text{—}C(CH_3)\diagup COOH\end{array}$ (auch *γ-Lauronolsäure* oder *Allo-Campolytsäure* genannt) entsteht aus Aminodihydrolauronolsäure mit salpetriger Säure, sowie aus Dehydrocamphersäure (s. o.) durch $CO_2$-Abspaltung, liefert durch Oxydation mit $MnO_4K$ oder Salpetersäure durch Spaltung an der doppelten Bindung Camphoronsäure (S. 442).

**Isolauronolsäure** $\begin{array}{l}CH\text{——}CH_2\diagdown\\ \|\quad\quad\quad\quad C(CH_3)_2\\ CH\text{—}C(CH_3)\diagup COOH\end{array}$ (?) (Woringer's *Lauronolsäure*), wird aus Camphansäure durch Destillation, sowie auch aus Bromcamphersäureanhydrid mit Soda erhalten; beim Kochen mit Salzsäure gehen Lauronolsäure und Isolauronolsäure in dasselbe *γ*-Lacton, Isodihydrolaurolacton (früher *Campholacton*) $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}O\\ \dot{C}O\end{smallmatrix}$, F. 50°, über, welches isomer ist mit dem Dihydrolaurolacton (s. o.) (B. 35, 1290).

**α-Campholytsäure** $\begin{array}{l}CH_2\text{—}CH\text{—}COOH\\ |\quad\quad\quad >C(CH_3)_2\\ CH\text{=}C(CH_3)\end{array}$, flüssig, Kp.$_{15}$ 140°, entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dihydroaminocampholytsäure (s. o.) — neben Oxydihydrocampholytsäure $C_8H_{14}(OH)COOH$, F. 132°, und deren Lacton, F. 116° —, sowie durch Electrolyse des Kaliumsalzes der *α*-Camphermethylestersäure (S. 438). Durch Oxydation mit Salpetersäure wird die *α*-Campholytsäure oxydirt zu Dimethyltricarballylsäure $COOH.C(CH_3)_2.CH(COOH).CH_2COOH$ (B. 33, 2935). Durch verdünnte Schwefelsäure wird sie in ähnlicher Weise wie *α*- in *β*-Campholensäure (S. 436) umgelagert in

**β-Campholytsäure** $\begin{array}{l}CH_2\text{—}C\text{—}COOH\\ |\quad\quad\quad >CCH_3\\ CH_2\text{—}C{:}(CH_3)_2\end{array}$, F. 134°; letztere (früher *Isolauronolsäure* genannt) entsteht auch aus Camphersäureanhydrid durch Einwirkung von Aluminiumchlorid (vgl. C. 1900 I, 545; 1901 I, 78); sie bildet sich ferner beim Erhitzen von Sulfocamphylsäure (S. 441) auf 200°. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure erhält man aus der *β*-Campholytsäure wieder die Sulfocamphylsäure. Die *β*-Campholytsäure enthält kein asym. C-Atom, ist daher optisch inactiv. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert sie ebenso wie die *β*-Cam-

pholensäure die Dimethylhexanon- oder Acetylisocapronsäure $CH_3COC(CH_3)_2CH_2CH_2COOH$ (S. 436) und α-Dimethylglutarsäure (A. ch. phys. [7] **18**, 181; C. 1899 II, 871; vgl. A. **314**, 392.

Ueber eine Synthese der α-Campholytsäure aus 1,1-Dimethylbutan-1,2,4-tricarbonsäure etc. s. C. 1903 I, 923; 1904 I, 727. — Ueber den Abbau von Dihydro-α- und -β-campholytsäure zu 2,2,3- bez. 2,3,3-Trimethylcyclopentanon s. C. 1902 II, 265; 1903 II, 287.

**β-Campholyten** (*Isolaurolen*) $\begin{matrix} CH_2\text{—}CH \\ | \\ CH_2\text{—}C(CH_3)_2 \end{matrix} > CCH_3$, Kp. 108°, entsteht beim Erhitzen der Isolauronolsäure auf 300°. Mit Acetylchlorid und $Al_2Cl_6$ liefert es ähnlich wie aromatische Kohlenwasserstoffe ein Keton: β-Campholytmethylketon $C_8H_{13}(COCH_3)$, Kp. 202°, welches auch aus dem Chlorid der β-Campholytsäure mit Zinkmethyl gewonnen wird, und isomer mit Campher ist.

**Sulfocamphylsäure,** *Sulfocamphersäure* $C_8H_{12}<^{COOH}_{SO_3H} + 3H_2O$, F. 160° bis 165°, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Camphersäure. Beim Erhitzen geht sie in β-Campholytsäure über; durch Schmelzen mit Natron entstehen 2 Säuren $C_9H_{12}O_2$, α- und β-**Camphylsäure**, F. 148° und 106°, die α-Camphylsäure wird durch Na-amalgam zu inaktiver α-Campholytsäure (s. o.; vgl. auch C. 1902 II, 366) reducirt (C. 1903 II, 571). Bei der Oxydation der Sulfocamphylsäure mit Salpetersäure entsteht Sulfoisopropylbernsteinsäure und Dimethylmalonsäure (B. **26**, 2044); mit Permanganat bei 0° geht sie in die sog. Campherylsäure $C_{18}H_{20}O_6$, eine Diketondicarbonsäure, über (C. 1899 I, 931).

**Campholid** $C_8H_{14}<^{CH_2}_{CO}>O$, F. 211°, entsteht durch Reduction von Camphersäureanhydrid mit Alkohol und Natriumamalgam ähnlich wie Phtalid aus Phtalsäureanhydrid (B. **29**, R. 221, 288). Es wird ferner durch Oxydation des Camphers mit Caro'schem Reagens gewonnen (B. **32**, 3630); durch Behandlung mit Bromwasserstoff gibt das Lacton Bromcampholsäure $C_8H_{14}(CH_2Br)COOH$, F. 177° u. Z., die durch Reduction in Campholsäure (S. 435) übergeführt wird. Das Lactam $C_8H_{14}<^{CH_2}_{CO}>NH$, F. 229°, welches man dem Phtalimidin analog als Campholimidin bezeichnen könnte (vgl. *Camphidon* S. 438), wird durch Erhitzen des Chlorhydrats der entsprechenden Amidosäure gewonnen, die durch Reduction der Camphernitrilsäure entsteht (B. **29**, R. 98, 652).

**Carboxylapocamphersäure,** *Camphosäure* $\begin{matrix} CH_2\text{—}CH\text{—}COOH \\ | \\ CH_2\text{—}C\text{—}COOH \\ \quad COOH \end{matrix} > C(CH_3)_2$, F. 196° bis 200°, entsteht durch Oxydation von Camphen mit verdünnter Salpetersäure (vgl. S. 421). Sie gibt beim Erhitzen eine Anhydridsäure, F. 205°, die weiterhin $CO_2$ abspaltet und in das Anhydrid der

**Apocamphersäure,** *Camphopyrsäure* $\begin{matrix} CH_2\text{—}CH\text{—}COOH \\ | \\ CH_2\text{—}CH\text{—}COOH \end{matrix} > C(CH_3)_2$, F. 204°, übergeht, welche auch durch Oxydation von Fenchen (S. 425) mit Salpetersäure entsteht. Synthetisch wird sie durch eine Reihenfolge von geeigneten Reductionsoperationen aus der Diketoapocamphersäure (vgl. Camphersynthese S. 431)

gewonnen und zwar in einer cis- und einer trans-Form (F. 190⁰); das Anhydrid der ersteren schmilzt bei 175⁰ (B. **34**, 2472). Ihrer symmetrischen Formel entsprechend ist die Apocamphersäure optisch inactiv; im übrigen verhält sie sich analog der Camphersäure (B. **29**, R. 175, 773; Ch. Zt. **1896**, S. 840).

**d-Homocamphersäure**, *Hydroxycamphocarbonsäure* $C_8H_{14}<^{CH_2CO_2H}_{CO_2H}$ F. 234⁰, entsteht durch Kochen von Cyancampher mit wässeriger Kalilauge, vgl. a. C. 1900 II, 96. Ihr Mononitril wird aus Campholid (s. o.) durch Erhitzen mit Cyankali gewonnen (B. **29**, R. 288). Bei der Destillation des Calciumsalzes der Homocamphersäure im $CO_2$-Strom bildet sich d-Campher (vgl. S. 431).

**d-Hydrocampherylessigsäure** $C_8H_{14}<^{CH_2.CH_2CO_2H}_{CO_2H}$, F. 142⁰, entsteht durch Erhitzen von Hydrocampherylmalonsäure, F. 178⁰, welche durch Reduction des Campherylmalonsäureesters erhalten wird (A. **257**, 301).

**d-Campherylmalonsäureester** $C_8H_{14}\begin{cases} C{=}C(CO_2C_2H_5)_2 \\ \quad >O \\ CO \end{cases}$, F. 82⁰, Kp.₄₀ 247⁰, entsteht durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Camphersäurechlorid.

**Camphoronsäure**, *αaβ-Trimethyltricarballylsäure*
$(CH_3)_2C$——$C(CH_3)$—$CH_2$ / COOH COOH COOH wird durch Oxydation der Camphersäure, der Camphansäure, der Campholsäure, der Lauronolsäure u. a. mit Salpetersäure erhalten.

Synthetisch wurde sie auf folgendem Wege bereitet: Acetessigester und α-Bromisobuttersäureester oder besser α-Dimethylacetessigester und Bromessigester werden durch Zn condensirt zu β-Oxy-ααβ-trimethylglutarsäureester $COOR.CH_2C(OH)(CH_3).C(CH_3)_2COOR$, dieser gibt mit $PCl_5$ den Ester der β-Chlor- und letzterer mit Cyankali den Ester der β-Cyan-ααβ-trimethylglutarsäure, des Mononitrils der Camphoronsäure, welcher zu Camphoronsäure verseift wird (C. 1898 I, 248). Die synthetische Säure ist racemisch, während aus d-Camphersäure eine linksdrehende, aus l-Camphersäure eine rechtsdrehende Camphoronsäure erhalten wird (A. **302**, 53).

Die Bedeutung der Camphoronsäure für die Erkenntniss der Constitution des Camphers wurde bereits oben (S. 430) auseinandergesetzt. Die Camphoronsäure schmilzt langsam erhitzt bei 135⁰ unter Umwandlung in Camphoronanhydridsäure, F. 135⁰, Kp.₁₂ 205⁰. Das Chlorid der letzteren gibt mit Brom 2 isomere Bromcamphoronanhydridsäurechloride, von denen das eine beim Kochen mit Wasser das Lacton einer unbeständigen Oxycamphoronsäure, die Camphoransäure, das andere eine beständige Oxycamphoronsäure, F. 248⁰, liefert. Bei der Destillation zerfällt die Camphoronsäure in Trimethylbernsteinsäureanhydrid, Isobuttersäure, $CO_2$, $H_2O$ und Kohle.

**Camphoransäure** $C_9H_{12}O_4+H_2O$, F. 209⁰, ist eine Lactonsäure, welche der Aufspaltung durch Alkalien grossen Widerstand leistet; durch Verschmelzen

mit Kali wird sie glatt gespalten in Trimethylbernsteinsäure und Oxalsäure (A. **299**, 131; **302**, 51):

$$\begin{array}{c} CO \text{———————} O \\ (CH_3)_2\dot{C}_C(CH_3)(COOH)\dot{C}HCOOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} COOH \\ (CH_3)_2\dot{C}_CH(CH_3)COOH \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ \dot{C}O.COOH \end{array}$$

Camphoransäure — Trimethylbernsteinsäure — Oxalsäure.

**Fenchon** $\begin{array}{l} CH_2\text{——}CH_CHCH_3 \\ \,|(CH_3)_2\dot{C} \quad | \\ CH_2\text{——}CH_CO \end{array}$ (?), F. + 5°, Kp. 192—194°, $D_{19}$ 0,9465, $n_D$ = 1,46306, ist in 2 isomeren Modificationen bekannt und das dem Campher im Verhalten ähnlichste Keton aller bekannten Ketonabkömmlinge der Terpene. d-**Fenchon**, $[\alpha]_D$ = + 71,70°, ist 1890 von Wallach und Hartmann im Fenchelöl, l-**Fenchon**, $[\alpha]_D$ = — 66,94°, von Wallach 1892 neben Pinen und Thujon oder Tanaceton im Thujaöl aufgefunden worden. Es wird bei längerem Erhitzen mit conc. Salpetersäure hauptsächlich zu Dimethyltricarballylsäure, Dimethylmalonsäure und Isocamphoronsäure (C. 1899 I, 285), durch Kaliumpermanganat zu Dimethylmalonsäure, Essigsäure und Oxalsäure oxydirt. Durch Reduction geht es in d- bez. l-Fenchylalkohol (S. 426) und in Tetrahydrofenchen (S. 426) über. Unter den Bedingungen, unter denen sich aus Campher p-Cymol bildet, entsteht aus Fenchon m-Cymol, z. B. beim Erhitzen mit $P_2O_5$; durch Einwirkung starker Schwefelsäure wird es in *Acetylxylol* $CH_3CO.C_6H_3[3,4](CH_3)_2$ umgewandelt (C. 1899 II, 1120). Das Fenchon bildet keine Oxymethylenverbindung; mit Natrium und $CO_2$ entstehen α- und β-**Fenchocarbonsäure** $C_{10}H_{17}O(COOH)$, F. 142° und 77°, welche beide α-Oxysäuren zu sein scheinen (A. **300**, 294). Mit Brom liefert Fenchon bei 100°: Monobromfenchon $C_{10}H_{15}OBr$, $Kp._{18}$ 131—134°, mit Phosphorchloridbromid: Tribromfenchan $C_{10}H_{15}Br_3$ (B. **33**, 2287).

**Fenchonoxim** $C_{10}H_{16}$:NOH, F. 161°, Kp. 240°, $[\alpha]_D$ = + 65,94° (vgl. B. **29**, 2818).

**Fencholensäure** $C_9H_{15}.CO_2H$, Kp. 260°, D. 1,0045, $n_D$ = 1,4766, entsteht aus Monobromfenchon (s. o.) mit Alkali (B. **33**, 2287), aus ihrem Amid (α-*Isofenchonoxim*) und ihrem Nitril (Fenchonoximanhydrid) durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge. Mit HJ reducirt geht sie in Dihydrofencholen, $C_9H_{18}$, Kp. 140°, $D_{20}$ 0,79, $n_D$ = 1,43146, über. Amid (α-*Isofenchonoxim*), F. 113°, entsteht aus dem Nitril mit alkohol. Kali. Nitril (*Fenchonoximanhydrid*), Kp. 217°, D. 0,898 (20°), $n_D$ = 1,46108, $[\alpha]_D$ = + 43,31°, entsteht bei gelindem Erwärmen von Fenchonoxim mit verdünnter Schwefelsäure (A. **300**, 306; C. 1899 II, 115).

**β-Isofenchonoxim** $C_{10}H_{17}NO$, F. 137°, entsteht aus α-*Isofenchonoxim* durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Es ist ein basischer Körper, vielleicht ein Lactam (vgl. B. **28**, R. 456).

## Harze.

In naher genetischer Beziehung zu den Terpenen stehen die Harze, welche zugleich mit ersteren in Pflanzensekreten vorkommen und durch Oxydation derselben an der Luft gebildet werden. Ihre natürlichen dicken Lösungen in aetherischen Oelen

und Terpentinölen werden Balsame (Terpentine) genannt, während die eigentlichen Hartharze feste amorphe, meist glasglänzende Körper darstellen. Ihre Lösungen in Alkohol, Aether oder Terpentinölen bilden die technischen Harzfirnisse.

Die meisten natürlichen Harze scheinen aus einem Gemenge verschiedener eigenthümlicher Säuren, der Harzsäuren, zu bestehen. Durch Alkalien werden sie zu den sog. Harzseifen gelöst, aus denen durch Säuren wieder die Harzsäuren gefällt werden. Beim Schmelzen mit Alkalien entstehen aus ihnen verschiedene Benzolverbindungen (Resorcin, Phloroglucin, Protocatechusäure); mit Zinkstaub destillirt bilden sie Benzole, Naphtalin etc.

Colophonium findet sich im Terpentin (S. 442) und hinterbleibt bei der Destillation desselben als geschmolzene Masse (Geigenharz). Es besteht wesentlich aus der **Abietinsäure** (Sylvinsäure) $C_{19}H_{28}O_2$ (B. **26**, R. 697; **32**, 3614), welche durch heissen Alkohol ausgezogen wird, in Blättchen krystallisirt und bei 139° (147°) schmilzt. Durch Oxydation bildet sie Trimellithsäure, Isophtalsäure und Terebinsäure.

Gallipotharz, aus *Pinus maritima*, enthält **Pimarsäure** $C_{20}H_{30}O_2$, F. 210°, welche der Sylvinsäure sehr ähnlich ist und im Vacuum destillirt in letztere übergeht. Die Pimarsäure scheint aus 3 isomeren Säuren zu bestehen (B. **19**, 2167).

Gummilack, aus ostindischen Feigenbäumen gewonnen, bildet geschmolzen den Schellack, welcher zur Bereitung von Siegellack und Firnissen dient.

Ein fossiles Harz ist der in Braunkohlenlagern vorkommende Bernstein, der aus Bernsteinsäure, zwei Harzsäuren und einem flüchtigen Oele besteht. Nach dem Schmelzen ist er in Alkohol und Terpentinöl leicht löslich und dient dann zur Bereitung von Firnissen.

Zu den sog. Gummi- oder Schleimharzen, welche mit Pflanzenschleimen und Gummi gemengt im Milchsafte von Pflanzen vorkommen, gehören Gummigut, Euphorbium, Asa foetida, ferner Kautschuk und Guttapercha.

**Kautschuk** ist seiner mannigfachen Verwendbarkeit halber besonders wichtig. Er wird aus tropischen Euphorbiaceen, Apocineen u. a. m. gewonnen; in Brasilien wird aus *Siphonia elastica*, in Indien aus *Ficus elastica* u. a. Ficusarten Kautschuk bereitet. Der frischen Kautschukmilch kann das kautschukbildende Product durch Extraction mit Aether als flüssiges Oel entzogen werden, welches durch Licht, Feuchtigkeit oder Spuren von Säuren alsbald zu Kautschuk polymerisirt wird (B. **36**, 3108). Der gereinigte Kautschuk ist nach der Formel $(C_5H_8)x$ zusammengesetzt, ist leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; er absorbirt leicht Sauerstoff, Halogene und Salpetrigsäuregas. Durch längeres Behandeln einer Benzollösung von Kautschuk mit $N_2O_3$ entsteht das gelbe, krystallinische Nitrosit $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$, Zersetzungsp. 158° bis 162°, dessen Bildung auch zur quantitativen Bestimmung von Kautschuk in Gemengen dienen kann. Bei der Destillation liefert der Kautschuk neben höhermolecularen Kohlenwasserstoffen Isopren $C_5H_8$ (S. 403), das sich z. Th. wieder freiwillig zu Kautschuk polymerisirt (B. **33**, 779; **36**, 1937).

Der Kautschuk vermag Schwefel aufzunehmen, wenn man ihn mit Schwefel durchknetet oder mit einem Gemisch von $S_2Cl_2$ und $CS_2$ behandelt (B. **27**, R. 204, 521, 601, 609, 701, 816; **29**, R. 136). Man erhält so den vulkanisirten Kautschuk, der innerhalb weiter Temperaturgrenzen elastisch bleibt.

## C. Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe.

### A. Phenylbenzole und Polyphenylfettkohlenwasserstoffe.

In ähnlicher Weise, wie man Alkylgruppen miteinander vereinigen oder sie in Benzol und seine Homologen einführen kann, lassen sich auch die Benzolwasserstoffatome durch Phenyl-, Tolyl-, Benzylgruppen und andere Kohlenwasserstoffreste ersetzen. Es entstehen 1. die Phenylbenzole, bei denen die Benzolkerne unmittelbar miteinander verbunden sind:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_5.C_6H_5$ | $C_6H_5.C_6H_4CH_3$ | $C_6H_4(C_6H_5)_2$ | $C_6H_3(C_6H_5)_3$ |
| Diphenyl | Phenyltolyl | Diphenylbenzole | Triphenylbenzole. |

2. Die Polyphenylparaffine, -olefine, -acetylene, bei denen die Benzolreste durch Reste von Fettkohlenwasserstoffen zusammengehalten werden:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $(C_6H_5)_2CH_2$ | $(C_6H_5)_3.CH$ | $(C_6H_5)_4C$ | $C_6H_5.CH_2-CH_2.C_6H_5$ | $C_6H_5.CH=CH.C_6H_5$ | $C_6H_5.C\equiv C.C_6H_5$ u. a. m. |
| Diphenylmethan | Triphenylmethan | Tetraphenylmethan | Dibenzyl | Stilben | Tolan. |

An diese Gruppen reihen sich B. die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit condensirten Kernen.

### I. Phenylbenzolgruppe.

**I A. Diphenylgruppe.** Der Grundkohlenwasserstoff dieser Gruppe ist das Diphenyl oder Phenylbenzol.

**Diphenyl,** *Phenylbenzol, Biphenyl* $C_6H_5.C_6H_5$, F. 71°, Kp. 254°, findet sich in geringer Menge im Steinkohlentheer. Es entsteht 1. aus Benzol beim Leiten durch glühende Röhren (Berthelot, Z. f. Ch. 1866, 707; B. **9**, 547; A. **230**, 5), 2. aus Brombenzol in Aether oder Benzol mit Natrium neben höher condensirten Kohlenwasserstoffen (Fittig, A. **121**, 363; B. **29**, 115), 3. aus Diazobenzolchlorid a) mit Benzol und Aluminiumchlorid, b) mit $SnCl_2$, c) aus Diazobenzolsulfat mit Alkohol und Cu-Pulver, d) aus Diazobenzolsulfat und erwärmtem Benzol (B. **28**, 1226; **26**, 1997).

Durch $CrO_3$ wird es in Eisessiglösung zu Benzoësäure oxydirt, mit Natrium im Amylalkohol zu **Tetrahydrodiphenyl** $C_{12}H_{14}$, Kp. 245°, reducirt, dessen Dibromid durch alkohol. Kali in **Dihydrodiphenyl** $C_{12}H_{12}$, Kp. 248°, umgewandelt wird (B. **21**, 846); ein Dihydrodiphenyl, F. 66°, wird

aus dem Phenyldihydroresorcin gewonnen (S. 379), durch Verwandlung dieses Diketons in den entsprechenden zweiwerthigen Alkohol und Abspaltung von $2H_2O$ aus dem letzteren mittelst Phosphorpentoxyd (A. **289**, 168). **Hexahydrodiphenyl,** *Phenylcyclohexan* $C_6H_5.C_6H_{11}$, F. 2,5°, Kp. 239°, durch Synthese aus Benzol und Chlorhexamethylen mit Aluminiumchlorid (C. 1901 II, 1265. **Perhydrodiphenyl** $C_6H_{11}.C_6H_{11}$, Kp. 235°, aus Jodhexamethylen mit Natrium (C. 1902 I, 1278).

Mit Methylenchlorid und Aluminiumchlorid entsteht aus Diphenyl: Fluoren (B. **19**, R. 672).

**Alkylirte Diphenyle** wurden erhalten: 1. aus ihren Amidoverbindungen mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung (B. **17**, 468; **21**, 1096); 2. aus gebromten Alkylbenzolen mit Natrium; als Nebenproducte entstehen bei diesen Reactionen Substanzen der Diphenylmethan- und Dibenzylreihe (B. **4**, 396; **32**, 1056; **33**, 334); 3. aus Diphenyl, Chloralkyl oder Aethylen und Aluminiumchlorid (B. **20**, R. 218); 4. aus aromatischen Diazochloriden, s. S. 120. Die Stellung der Alkylreste wird durch Oxydation ermittelt, wenn sie nicht durch die Constitution des Generatoren gegeben ist.

**m-Phenyltolyl**, m-*Methyldiphenyl* . . . . . . . Kp. 272—277°.
**p-Phenyltolyl** (B. **26**, 1996) . . . . F. +3° . „ 263—267°.
**m-Aethyldiphenyl** . . . . . . . . . . . . „ . . 283°.
**$m_2$-Ditolyl**, m,m-*Dimethyldiphenyl* (B. **25**, 1032) . . „ . . 286°.
**o,m-Ditolyl** . . . . . . . . . . . . . . „ . . 286°.
**$p_2$-Ditolyl** (B. **29**, 114) . . . . . . F. 121°, unzersetzt flüchtig.

Hydrirte Abkömmlinge der Diphenylreihe werden auf synthetischem Wege nach der S. 386 für die Bildung der Keto-R-hexene angegebenen Methode gewonnen, z. B.: **Phenylmethylketo-R-hexen** $C_6H_5.CH\langle{}^{CH_2-CO}_{CH_2-C(CH_3)}\rangle CH$, F. 36°, entsteht aus Benzylidenbisacetessigester, gibt durch Reduction: **Phenylmethylcyclohexanol** $C_6H_5.C_6H_9(CH_3)(OH)$, $Kp._{20}$ 177°, welches durch Abspaltung von $H_2O$ in **Phenylmethylcyclohexen** $C_6H_5.C_6H_8(CH_3)$, $Kp._{17}$ 129°, übergeht (A. **303**, 259); s. a. oben Phenyldihydroresorcin.

Substitutionsproducte des Diphenyls. Von jedem Monosubstitutionsproduct des Diphenyls lässt die Theorie drei Isomere voraussehen. Cl, Br, $NO_2$, $SO_3H$ treten vorzugsweise in p-Stellung zur Bindungsstelle der beiden Benzolreste. Neben den p- und $p_2$-Derivaten entstehen o- und o,p-Derivate. Die $p_2$-Derivate mit zwei verschiedenen Substituenten, wie z. B. p-Brom-p-Nitrodiphenyl geben bei der Oxydation sowohl p-Brom als p-Nitrobenzoësäure (s. Benzidin). Aus den Amidodiphenylen, besonders dem Benzidin oder $p_2$-Diamidodiphenyl und aus den Diphenylsulfosäuren kann man ganz wie bei den entsprechenden Benzolderivaten zahlreiche Abkömmlinge des Diphenyls bereiten.

Bemerkenswerth ist, dass $o_2$-Disubstitutionsproducte bekannt sind, bei denen ein zweiwerthiges Atom, O und S, oder eine zweiwerthige Atomgruppe: NH ($CH_2$, CO), zwei in o-Stellung zu der Bindungsstelle der beiden Benzolreste stehende Wasserstoffatome ersetzt.

Von den Hauptvertretern solcher Diphenylenverbindungen:

| $\substack{C_6H_4 \\ \dot{C}_6H_4}\rangle O$ | $\substack{C_6H_4 \\ \dot{C}_6H_4}\rangle S$ | $\substack{C_6H_4 \\ \dot{C}_6H_4}\rangle NH$ | $\left(\substack{C_6H_4 \\ \dot{C}_6H_4}\rangle CH_2\right)$ | $\left(\substack{C_6H_4 \\ \dot{C}_6H_4}\rangle CO\right)$ |
|---|---|---|---|---|
| Diphenylenoxyd | Diphenylensulfid | Carbazol | Fluoren | Fluorenon |

werden die drei ersteren bei den heterocyclischen Verbindungen abgehandelt im Anschluss an Furfuran, Thiophen und Pyrrol, von denen sie ebenfalls abgeleitet werden können. Sie entstehen durch Pyroreaction aus Phenylaether, Phenylsulfid und Diphenylamin.

Halogendiphenyle. o- und p-**Chlordiphenyl**, F. 34⁰, Kp. 267⁰, und F. 75⁰, Kp. 282⁰. o- und p-**Bromdiphenyl**, flüssig, Kp. 297⁰, und F. 89⁰, Kp. 310⁰. $p_2$-**Dichlor-**, $p_2$-**Dibrom-** und $p_2$-**Dijoddiphenyl**, F. 148⁰, Kp. 315⁰, F. 164⁰, Kp. 357⁰, und F. 202⁰ (A. **207**, 333; B. **30**, 2800).

**Perchlordiphenyl** $C_{12}Cl_{10}$ schmilzt noch nicht bei 270⁰. Es entsteht häufig bei Perchlorirungsreactionen (B. **16**, 2881).

Nitrodiphenyle. Durch Nitrirung von Diphenyl werden o-p-Nitro-, sowie $p_2$- und o,p-Dinitrodiphenyl erhalten. Symmetrische Di- und Polynitrodiphenyle können leicht aus o- und p-Halogennitrobenzolen, sowie auch aus m-Jodnitrobenzolen durch Erhitzen mit Kupferpulver dargestellt werden (B. **34**, 2174), sie entstehen ferner bei der Zersetzung von Diazoniumsalzen der Nitraniline mittelst salzsaurer oder ammoniakalischer Kupferoxydullösungen (B. **34**, 3802; A. **320**, 123). $o_2$- und $m_2$-Dinitrodiphenyl gewinnt man auch vom Benzidin (B. **20**, 1028) ausgehend.

o- und p-**Nitrodiphenyl**, F. 37⁰, Kp. 320⁰, und F. 113⁰, Kp. 340⁰.

$o_2$-, $m_2$-, $p_2$- und o,p-**Dinitrodiphenyl**, F. 124⁰, 197⁰, 233⁰ und 93⁰; $p_2$- und o,p-Dinitrodiphenyl wurden auch aus Isodiazonitrobenzolnatrium und Nitrobenzol erhalten (B. **29**, 165). $o_2$-$p_2$- und $m_2$-$p_2$-**Tetranitrodiphenyl**, F. 163⁰ und 186⁰, aus 1,2,4-Chlordinitro- bez. 1,3,4-Joddinitrobenzol mit Cu-Pulver. $o_2o_2p_2$-**Hexanitrodiphenyl**, F. 238⁰, aus Pikrylchlorid (S. 68) mit Cu-Pulver.

p-**Brom-p-nitrodiphenyl**, F. 173⁰ (A. **174**, 218).

$p_2$-**Dichlor-$o_2$-dinitrodiphenyl**, F. 136⁰, aus 2,5-Dichlornitrobenzol oder 4,2-Chlornitranilin.

Die $o_2$-Dinitrodiphenyle werden durch Na-amalgam in Alkohol, durch Schwefelnatrium und Zinnchlorür mit Salzsäure oder durch Electrolyse in der Weise reducirt, dass zunächst cycl. Azoxyverbindungen, Phenazonoxyde und weiterhin cyclische Azoverbindungen, Phenazone, entstehen (B. **37**, 23), Verbindungen, welche bei den Orthodiazinen (s. heterocyclische Substanzen) ausführlicher abgehandelt werden:

$$\begin{matrix} C_6H_4-NO_2 \\ \dot{C}_6H_4-NO_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4-N \\ \dot{C}_6H_4-N \end{matrix}\!\!>O \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4-N \\ \dot{C}_6H_4-\ddot{N} \end{matrix}.$$

**Amidodiphenyle** und **Amidoditolyle** kann man durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen bereiten. Von hervorragender technischer Bedeutung ist die Bildung von $p_2$-Diamidodiphenyl durch Umlagerung des mit ihm isomeren Hydrazobenzols (S. 135), da das $p_2$-Diamidodiphenyl oder Benzidin ein Ausgangsmaterial zur Herstellung substantiver Baumwollfarbstoffe ist, also von Farbstoffen, die sich mit der Baumwollfaser unmittelbar ohne Hilfe von Beizen verbinden.

o-**Amidodiphenyl**, F. 45⁰, entsteht auch aus o-Phenylbenzoësäureamid mit Brom und Aetznatron (A. **279**, 266; B. **25**, 1974). Es gibt beim Leiten über erhitzten Kalk: *Carbazol*. p-**Amidodiphenyl**, *Xenylamin*, F. 51⁰, Kp. 322⁰ (A. **260**, 233). $p_2$-**Nitroamidodiphenyl**, F. 198⁰, aus $p_2$-Dinitrodiphenyl.

**$o_2$-Diamidodiphenyl**, F. 81⁰, und **$m_2$-Diamidodiphenyl** wurden durch Reduction von $o_2$- und $m_2$-Dinitrodiphenyl erhalten. Erhitzt man $o_2$-Diamidodiphenyl mit conc. Schwefelsäure, so geht es in *Carbazol* über. Sein Tetrazochlorid liefert mit Kaliumsulfhydrat: *Carbazol*, beim Erwärmen der wässerigen Lösung: *Diphenylenoxyd* (B. **26**, 1703). Durch Reduction der Tetrazoverbindung des $o_2$-Diamidodiphenyls erhält man **Diphenylen-$o_2$-dihydrazin** $\begin{array}{l} C_6H_4[2]NHNH_2 \\ \dot{C}_6H_4[2']NHNH_2 \end{array}$, F. 110⁰ (B. **29**, 2270); beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150⁰ wird dieses glatt in Salmiak und Phenazon (S. 447) gespalten.

**Benzidin**, $p_2$-*Diamidodiphenyl*, F. 122⁰ (1845 Zinin), entsteht durch Reduction von $p_2$-Dinitro- und $p_2$-Nitroamidodiphenyl. Technisch gewinnt man es durch Reduction von Azobenzol in saurer Lösung, wobei das zunächst gebildete Hydrazobenzol in Benzidin und in Diphenylin oder o,p-Diamidodiphenyl übergeht, eine merkwürdige Reaction, die schon bei dem Hydrazobenzol (S. 135) erörtert wurde (A. **207**, 330).

Mit Hilfe des in Wasser fast unlöslichen Sulfates lässt sich das Benzidin von Diphenylin trennen. Beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure und Salpetersäure treten eine oder zwei $NO_2$-Gruppen in m-Stellung zu den Amidogruppen des Benzidins. Es entsteht o-Nitro-$p_2$-diamidodiphenyl und $o_2$-Dinitro-$p_2$-diamidodiphenyl (B. **28**, 794). Nitrirt man Diacetbenzidin, so entsteht $m_2$-Dinitro-$p_2$-diacetamidodiphenyl. Durch Permanganat wird Benzidin zu einem blauen Farbstoff oxydirt (C. 1902 II, 897).

Constitution. Die p-Stellung beider Amidogruppen des Benzidins (1) folgt aus der Oxydation des $p_2$-Bromnitrodiphenyls zu p-Brom- und p-Nitrobenzoësäure (5, 6), denn das Benzidin (1) entsteht aus dem $p_2$-Dinitrodiphenyl (2), das sich in $p_2$-Amidonitrodiphenyl (3) und $p_2$-Bromnitrodiphenyl (4) umwandeln lässt (Gustav Schultz, A. **174**, 227):

$$\overset{(1)}{\begin{array}{l} C_6H_4[4]NH_2 \\ \dot{C}_6H_4[4]NH_2 \end{array}} \leftarrow \overset{(2)}{\begin{array}{l} C_6H_4[4]NO_2 \\ \dot{C}_6H_4[4]NO_2 \end{array}} \rightarrow \overset{(3)}{\begin{array}{l} C_6H_4[4]NO_2 \\ \dot{C}_6H_4[4]NO_2 \end{array}} \rightarrow \overset{(4)}{\begin{array}{l} C_6H_4[4]NO_2 \\ \dot{C}_6H_4[4]Br \end{array}} \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_4[4]NO_2 \\ \dot{C}O_2H \end{array} (5) \\ \rightarrow \begin{array}{l} CO_2H \\ \dot{C}_6H_4[4]Br \end{array} (6) \end{array} \right.$$

Die Constitution des Benzidins bildet die Grundlage für einen der Beweise für die Constitution der Diphensäure (S. 453), also auch des mit dem Anthracen isomeren Phenanthrens.

**Benzidinsulfat**, silberglänzende, kleine Schuppen; Darstellung s. B. **26**, R. 321. Es geht mit conc. $SO_4H_2$ erhitzt in Benzidinsulfon $\begin{array}{l} C_6H_3(NH_2) \\ \dot{C}_6H_3(NH_2) \end{array} > SO_2$ über (B. **22**, 2467). **Diacetbenzidin**, F. 317⁰. **Thionylbenzidin** $(C_6H_4.N{:}SO)_2$ (B. **24**, 753). **Di-(o-nitrobenzyl)-benzidin**, F. 227⁰ u. Z. (B. **29**, 1450).

**o-Nitro-$p_2$-diamidodiphenyl**, m-*Nitrobenzidin*, F. 143⁰ (B. **28**, 796), s. Benzidin.

**Tetramethylbenzidin** $(CH_3)_2NC_6H_4.C_6H_4N(CH_3)_2$, F. 197⁰, auch aus Dimethylanilin durch Oxydation mit conc. Schwefelsäure bei 190—200⁰ (B. **37**, 29).

$o_2$-**Dinitro-$p_2$-diamidodiphenyl**, m-*Dinitrobenzidin*, F. 214° (B. **23**, 795). $o_2$-**Dinitro-tetramethyl-** und **-tetraaethylbenzidin**, rothe Nadeln, F. 229° und 132° (B. **37**, 29, 34). $3_2$-**Dinitro-$4_2$-diacetdiamidodiphenyl** schmilzt oberhalb 300° und gibt mit Kalilauge: $3_2$-**Dinitro-$4_2$-diamidodiphenyl**, o-*Dinitrobenzidin*, F. 220° (B. **5**, 237; **20**, 1024). $5_2$-**Dinitro-$2_2$-diamidodiphenyl** (B. **25**, 128).

o,p'-**Diamidodiphenyl**, *Diphenylin*, F. 45°, Kp. 362°. Bildung s. Benzidin (A. **207**, 348; B. **22**, 3011). o,$p_2$-**Triamidodiphenyl**, m-*Amidobenzidin* (B. **23**, 797). $o_2$,$p_2$-**Tetraamidodiphenyl**, $m_2$-*Diamidobenzidin*, F. 165°, entsteht aus $o_2$-Dinitro-$p_2$-diamidodiphenyl (s. Benzidin) oder aus $m_2$-Diamidohydrazobenzol (J. pr. Ch. [2] **66**, 561) und geht durch Abspaltung von $NH_3$ in $p_2$-Diamidocarbazol über.

**Di-p-phenylendiamin** $(NH_2)_2[2,5]C_6H_3.C_6H_3[2,5](NH_2)_2$, F. 168°, geht mit Salzsäure auf 180° erhitzt in $5_2$-Diamidocarbazol über (B. **25**, 131).

**Diamidodixenylamin** $NH(C_6H_4.C_6H_4.NH_2)_2$, F. 221°, wird durch Erhitzen von Benzidin mit salzsaurem Benzidin erhalten (J. pr. Ch. [2] **61**, 103).

Homologe Benzidine. $p_2$-**Diamidophenyl-m-tolyl**, o-*Methylbenzidin* $NH_2C_6H_4.C_6H_3(CH_3)NH_2$, F. 90°, wurde von Nitrobenzol und o-Nitrotoluol ausgehend erhalten (B. **23**, 3222).

**o-Tolidin**, $p_2$-**Diamido-$m_2$-dimethyldiphenyl**, F. 128° (B. **20**, 2017; **23**, 3252), aus o-Hydrazotoluol (S. 135).

**m-Tolidin**, $p_2$-**Diamido-$o_2$-dimethyldiphenyl**, F. 109°, aus m-Hydrazotoluol (S. 135), daneben entsteht das isomere Ditolylin (B. **23**, 3252).

Während o- und m-Hydrazotoluol die *Benzidinumlagerung* mit Säuren erleiden, findet unter diesen Bedingungen bei p-Hydrazotoluol die *Semidinumlagerung* statt (S. 135).

$p_2$-**Diamido-$m_2$-diaethyldiphenyl** aus o-Nitroaethylbenzol (J. pr. Ch. [2] **66**, 153).

**Benzidinazofarbstoffe.** Das Benzidin liefert Azofarbstoffe, Umsetzungsproducte des Diazochlorides aus Benzidin mit Amidosulfosäuren, Phenolcarbonsäuren und Phenolsulfosäuren, die sich mit der Baumwollfaser unmittelbar verbinden (Griess, B. **22**, 2469). Man stellt die betreffenden Farbstoffe in Form ihrer Natriumsalze dar, indem man die wässerige Lösung des Tetrazochlorides in die wässerige Lösung von 2 Mol. des Natriumsalzes des anderen Paarlings einfliessen lässt und die freiwerdende Salzsäure mit Natriumcarbonat, Natriumacetat oder Ammoniak neutralisirt:

$$\begin{matrix}C_6H_4.N_2.Cl\\ \dot{C}_6H_4.N_2.Cl\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_4(OH)CO_2Na\\ C_6H_4(OH)CO_2Na\end{matrix} + CO_3Na_2 = \begin{matrix}C_6H_4N{:}N.C_6H_3(OH).CO_2Na\\ \dot{C}_6H_4N{:}N.C_6H_3(OH).CO_2Na\end{matrix} + 2NaCl + CO_2 + H_2O.$$

Das auch in festem Zustande bequem darstellbare Diphenyltetrazochlorid ist mit der einen seiner Diazogruppen leichter reactionsfähig als mit der zweiten (vgl. B. **30**, 2800; **31**, 482), man kann daher schrittweise die Natriumsalze zweier verschiedener Paarlinge mit dem Tetrazochlorid in Reaction bringen und so gemischte Tetrazofarbstoffe bereiten (B. **19**, 1697, 1755; **20**, R. 273; **21**, R. 71).

Als Vertreter der Benzidinfarbstoffe seien erwähnt:

**Chrysamin**, *Flavophenin* $\begin{matrix}C_6H_4.N{:}N.C_6H_3(OH).CO_2Na\\ \dot{C}_6H_4.N{:}N.C_6H_3(OH).CO_2Na\end{matrix}$, aus Diphenyltetrazochlorid und salicylsaurem Natrium (Gleichung s. o.) (B. **22**, 2459).

Congogelb $\overset{C_6H_4.N:N.C_6H_3(NH_2).SO_3Na}{\underset{C_6H_4.N:N.C_6H_4.OH}{\cdot}}$, aus Diphenyltetrazochlorid und Phenol und Sulfanilsäure. Beides gelbe Baumwollfarbstoffe.

Der erste in den Handel gebrachte rothe Farbstoff ist das „*Congo*", das aus Diphenyltetrazochlorid und naphtionsaurem Natrium entsteht und später bei den Naphtalinazofarbstoffen aufgeführt wird. Besonders werthvoll erwiesen sich die β-Naphtylaminsulfosäuren für die Bereitung substantiver Baumwollfarben.

Aehnliche substantive Farbstoffe, wie Benzidin, geben $p_2$-Amidomethyldiphenyl, o-Methylbenzidin, o- und m-Tolidin, Dianisidin (S. 452), Thiobenzidin, Thiotolidin (B. **20**, R. 272), $p_2$-Diamidobenzophenon (S. 463), $p_2$-Diamidostilben (S. 497) (B. **21**, R. 383).

Von den *substituirten* Benzidinen: Nitro- und Sulfobenzidinen, Tolidinen gilt *als Regel*, dass sie in der Metastellung zur Amidgruppe substituirten: *inactive oder nur sehr geschwächte substantive* Azofarbstoffe geben; eine Ausnahme bilden Diamidodiphenylenoxyd (B. **23**, R. 442), Benzidinsulfon (S. 448) und Diamidocarbazol (s. d.), welche eine dritte ringförmige Kette enthalten (B. **23**, 3252, 3268; **24**, 1958).

Bemerkenswerth ist, dass das Benzidinchlorhydrat selbst sich mit der Baumwolle verbindet, die Baumwolle beizt. Man ist demnach in der Lage, die Benzidinfarbstoffe auf der Faser zu erzeugen (B. **19**, 2014).

Die halbseitige Diazotirung des Benzidins wird durch Einwirkung eines p-Tetrazodiphenylsalzes auf die wässerige Lösung eines Benzidinsalzes erreicht (B. **27**, 2627); vgl. Wanderungen der Diazogruppe S. **110**. Lässt man die Bisdiazoverbindung des Benzidins auf Acetessigester einwirken, so entstehen mit 1 Mol. des Esters: **Cycloformazylcarbonsäureester** $COOC_2H_5.C\langle{}^{N.NH-C_6H_4}_{N:N-C_6H_4}$, rothbraunes, schwer schmelzbares Pulver (vgl. Formazylcarbonsäure S. **153**), mit 2 Mol. des Esters: **Bisacetylglyoxylsäureesterphenylhydrazon** $[CH_3COC(CO_2C_2H_5):NNHC_6H_4-]_2$, F. 198° (A. **295**, 332; vgl. 1899 I, 563). Aehnliche Verbindungen mit Malon- und Cyanessigester s. C. 1902 I, **721**, 1205.

p-**Hydrazinodiphenyl** $C_6H_5.C_6H_4[4]NH.NH_2$ (B. **27**, 3105). $p_2$-**Dihydrazinodiphenyl** $(C_6H_4.NHNH_2)_2$, F. 167° u. Z., gibt mit Formaldehyd ein charakteristisches Hydrazon (B. **32**, 1961); s. a. Diphenylen-$o_2$-dihydrazin S. 448.

**Biphenylsulfosäuren.** Beim Erwärmen von Biphenyl mit Schwefelsäure entsteht zunächst **Biphenyl-p-sulfosäure**, Chlorid, F. 115°, Amid, F. 229°, dann **Biphenyl-$p_2$-disulfosäure**, F. 72°, Chlorid, F. 203° (B. **13**, 288). Erhitzt man das biphenyl-p-sulfosaure Kalium, so verwandelt es sich in Biphenyl und biphenyl-$p_2$-disulfosaures Kalium. **Biphenyl-$o_2$-disulfosäure** entsteht aus Benzidin-$o_2$-disulfosäure (A. **261**, 310).

Benzidinsulfosäuren: $4_2$-**Diamido-biphenyl-$2_2$-disulfosäure** entsteht aus m-Hydrazobenzolsulfosäure (A. **261**, 310; **268**, 130; J. pr. Ch. [2] **66**, 558), gibt beim Schmelzen mit Kali: $4_2$-Diamidodiphenylenoxyd.

$4_2$-**Diamido-biphenyl-$3_2$-disulfosäure** entsteht durch Erhitzen von Benzidin mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 210° (B **22**, 2466).

o-**Tolidindisulfosäure**, *$4_2$-Diamido-$5_2$-dimethylbiphenyl-$2_2$-disulfosäure* (A. **270**, 359).

$4_2$-**Dihydrazino-biphenyl-$2_2$-disulfosre** $[C_6H_3(N_2H_3)SO_3H]_2$ s. A. **261**, 323.

**Oxybiphenyle** entstehen nach ähnlichen Methoden aus Biphenylderivaten, wie die Phenole selbst aus Benzolderivaten, aber auch durch Oxydation von einkernigen Phenolen z. B. beim Schmelzen mit Kalihydrat (B. **27**, 2107).

Monoxybiphenyle. p-**Oxybiphenyl** $C_6H_5.C_6H_4[4]OH$, F. 165°, Kp. 306°, entsteht aus Diazobenzolchlorid und Phenol (B. **23**, 3708).

Dioxybiphenyle. $o_2$-**Dioxybiphenyl**, $o_2$-*Biphenol*, F. 109°, Kp. 326°, entsteht aus Biphenyl-$o_2$-disulfosäure (A. **261**, 332) und aus Diphenylenoxyd (Steinkohlentheer) durch Schmelzen mit Kali (B. **34**, 1662). Durch Schmelzen mit Chlorzink geht es glatt wieder in Diphenylenoxyd über. Sein Dimethylaether, F. 155°, Kp. 308°, entsteht auch aus o-Jodanisol mit Natrium. Mit Aethylenbromid wird ein Aethylenaether, F. 98°, erhalten (B. **35**, 302). m-**Biphenol**, F. 123,5°, aus o-*Dianisidin* und aus $m_2$-Diamidobiphenyl (B. **27**, 2107). $p_2$-**Biphenol**, F. 272°, aus Benzidin, Biphenyl-$p_2$-disulfosäure und aus Phenol mit $MnO_4K$ (B. **25**, R. 335). o,p-**Biphenol**, F. 160°, aus Diphenylin.

**2,5-Dioxydiphenyl**, *Phenylbenzohydrochinon* $(OH)[2,5]C_6H_3C_6H_5$, F. 97°, wird auf folgendem Wege gewonnen: Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf p-Nitrosophenolnatrium (S. 181, 454) erhält man **2,5-Nitrosooxydiphenyl**, *Phenylnitrosophenol* $C_6H_5.C_6H_3[2,5](OH)(NO)$, hieraus **Amidooxydiphenyl**, das zu **Phenylbenzochinon** $C_6H_5.C_6H_3O_2$, F. 114°, oxydirt wird; letzteres entsteht auch aus o-Amidodiphenyl durch Oxydation mit $MnO_2$ und Schwefelsäure und gibt mit schwefliger Säure ein beständiges *Chinhydron*, das sich auch aus dem mit stärkeren Reductionsmitteln entstehenden Hydrochinon an der Luft zurückbildet (A. **312**, 211; B. **37**, 878). Durch Oxydation des Nitrosooxydiphenyl entsteht [2,5]**Nitrooxydiphenyl**, F. 126°, welches auch synthetisch aus Benzylmethylketon $C_6H_5CH_2COCH_3$ und Nitromalonaldehyd $NO_2CH(CHO)_2$ (vgl. S. 36) gewonnen wird (B. **33**, 1241).

Tetraoxybiphenyle. **Bibrenzcatechin** $(HO)_2.C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$, F. 84°, **Biresorcin**, F. 310°, **Bihydrochinon**, F. 237°, entstehen aus den drei Dioxybenzolen beim Schmelzen mit Natron (B. **11**, 1336; **12**, 503; **18**, R. 23).

Hexaoxybiphenyle. **Hexaoxybiphenyl** $(HO)_3C_6H_2.C_6H_2(OH)_3$ entsteht aus Pyrogallol in Barytlösung durch Luftoxydation. (B. **35**, 2954). — Abkömmling eines isomeren Hexaoxybiphenyls ist das Hydrocoerulignon, zu dem sich das Coerulignon oder Cedriret wie Chinon zu Hydrochinon verhält.

**Coerulignon** $O_2{:}C_{12}H_4(OCH_3)_4$ scheidet sich bei der fabrikmässigen Reinigung von rohem Holzessig mittelst chromsaurem Kali als violettes Pulver aus. Es entsteht ferner aus dem im Buchenholztheer enthaltenen Dimethylpyrogallol (S. 197) durch Oxydation mit Kaliumchromat oder Eisenchlorid:

$$2(CH_3O)_2.C_6H_3.OH \xrightarrow{-4H} \begin{matrix}(CH_3O)_2{:}C_6H_2O\\ | \quad |\\ (CH_3O)_2{:}C_6H_2O\end{matrix}.$$

Das Coerulignon ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich; aus der Lösung in Phenol wird es durch Alkohol oder Aether in stahlblauen feinen Nadeln gefällt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön blauer Farbe; durch viel Wasser wird die Lösung anfangs roth gefärbt. Durch Reductionsmittel, Zinn und Salzsäure geht das Coerulignon in farbloses Hydrocoerulignon über, welches durch Oxydation wieder Coerulignon bildet. Es ist daher das Coerulignon ein Chinonkörper und kann als Zweikernchinon bezeichnet werden. Mit primären aromatischen Aminen reagirt es unter Bildung blauer Farbstoffe, wahrscheinlich findet dabei Ersatz zweier Methoxylgruppen durch Aminreste statt (B. **30**, 235).

Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Coerulignon s. B. **31**, 615; vgl. auch B. **31**, 1334.

Das **Hydrocoerulignon** $C_{16}H_{18}O_6$ schmilzt bei 190° und destillirt fast unzersetzt. Mit conc. Salzsäure erhitzt, zerfällt es in Methylchlorid und **Hexaoxybiphenyl** $C_{12}H_{10}O_6$ (B. **11**, 797).

Amidooxybiphenyle entstehen aus Oxybiphenylen (B. **22**, 335) und aus Alkylaethern von Oxyazoverbindungen mit freien p-Stellungen durch Benzidinumlagerung (B. **28**, 3256). Für die Theerfarbentechnik ist das o-**Dianisidin** oder $4_2$-**Diamido-$3_2$-dimethoxybiphenyl** aus o-Nitroanisol und das **Aethoxybenzidin** werthvoll, deren Diazosalze mit Amidonaphtalinsulfosäure, Naphtolsulfosäure und Amidonaphtolsulfosäuren violette, blaue und schwarze substantive Baumwollfarben liefern: *Azoviolett, Benzazurin, Diaminschwarz* u. a. m. (B. **22**, R. 372; **24**, R. 55, 56 u. a. O.).

Aldehyde und Ketone der Diphenylreihe: o-**Phenylbenzaldehyd** $C_6H_5.C_6H_4[2]CHO$, Kp.$_{21}$ 184°, entsteht bei der Destillation von o-phenylbenzoësaurem mit ameisensaurem Kalk. p-**Phenylbenzaldehyd**, F. 57°, Kp.$_{11}$ 184°, wurde aus Diphenylglyoxylsäure $C_6H_5C_6H_4CO.COOH$, F. 170°, gewonnen, deren Ester man durch Condensation von Diphenyl und Aethoxalylchlorid mittelst Aluminiumchlorid erhält (C. 1897 II, 799; 1899 I, 424). **Nitrophenylbenzaldehyd** $NO_2C_6H_4.C_6H_4CHO$ und **Nitrophenylacetophenon** $NO_2C_6H_4.C_6H_4COCH_3$ entstehen aus Isodiazonitrobenzolnatrium mit Benzaldehyd bezw. Acetophenon bei Gegenwart von Acetylchlorid (B. **28**, 525).

**Carbonsäuren des Biphenyls** erhält man aus Diphenylabkömmlingen nach ähnlichen Reactionen, wie die Benzolcarbonsäuren aus Benzolderivaten.

Biphenylmonocarbonsäuren: o-**Phenylbenzoësäure** $C_6H_5.C_6H_4[2]CO_2H$, F. 111°, entsteht durch Schmelzen von Diphenylenketon mit Kalihydrat (A. **166**, 374), bei der Destillation von Natriumsalicylat mit Triphenylphosphat (J. pr. Ch. [2] **28**, 305), aus o-Amido- und aus o-Methyldiphenyl. Behandelt man die Säure mit $PCl_5$, oder erhitzt man sie mit Schwefelsäure auf 100°, oder mit Kalk auf höhere Temperaturen, so geht sie in Diphenylenketon über (A. **266**, 142; **279**, 259). o-**Phenylhexamethylencarbonsäure** $C_6H_5[1]C_6H_{10}[2]CO_2H$, F. 150°, wird synthetisch aus Phenylpentamethylendibromid mit Na-Malonester etc. (vgl. S. 5) gewonnen (B. **35**, 2122).

m-**Phenylbenzoësäure**, F. 160°, entsteht durch Oxydation von m-Methylbiphenyl, von Isodiphenylbenzol (S. 454) und durch Reduction von Brom-m-phenylbenzoësäure (B. **27**, 3390).

p-**Phenylbenzoësäure**, F. 218°, wird aus p-Methylbiphenyl, aus p-Diphenylbenzol, aus biphenylsulfosaurem Natrium (A. **282**, 143), aus p-Amidodiphenyl und beim Schmelzen von Benzoësäure mit Kali erhalten. Durch Reduction geht sie in p-**Phenylhexahydrobenzoësäure** $C_6H_5C_6H_{10}[4]CO_2H$, zwei Modif.: F. 202° und 113°, über (A. **282**, 139). $p_2$-**Nitrophenylbenzoësäure**, F. 222° bis 225°, durch Oxydation von $p_2$-Nitrophenyltolyl erhalten, gibt durch Reduction die entsprechende Amidosäure (B. **29**, 166).

Oxybiphenylcarbonsäuren. Die im Nachfolgenden aufgeführten Säuren sind sämmtlich Abkömmlinge der o-Phenylbenzoësäure.

6-**Phenylsalicylsäure** $C_6H_5[6]C_6H_3[2](OH)CO_2H$, F. 159°, entsteht beim Schmelzen von 3-Oxydiphenylenketon und Kalihydrat (B. **28**, 112).

2-**Phenyl-m-oxybenzoësäure** $C_6H_5[2]C_6H_3[3](OH)CO_2H$, F. 154°, wird als Hauptproduct beim Schmelzen von 6-Oxydiphenylenketon mit Kalihydrat erhalten (A. **284**, 307); daneben entsteht:

o-**Oxyphenyl-o-benzoësäure** nur in Form ihres Lactons, des [*Biphenylmethylolid*] $\begin{matrix} C_6H_4[2]CO \\ \vdots \\ C_6H_4[2]O \end{matrix}$, F. 92,5°, das sich in kleiner Menge auch durch Einwirkung von $POCl_3$ auf salicylsaures Natrium und durch Einwirkung von Phenol auf das Sulfat der o-Diazobenzoësäure bildet (A. **284**, 316). Es entspricht in

seiner Zusammensetzung dem Phenanthridon $\begin{array}{l} C_6H_4[2]CO \\ \dot{C}_6H_4[2]\dot{N}H \end{array}$, F. 293⁰, das aus Diphenaminsäure (A. **276**, 245) mit Brom und Alkalilauge gewonnen wird.

**p-Oxyphenyl-o-benzoësäure** $HO[4]C_6H_4[1]C_6H_4[2]CO_2H$, F. 206⁰, entsteht neben [*Biphenylmethylolid*] und Phenylaethersalicylsäure durch Einwirkung von Phenol auf das Sulfat der o-Diazobenzoësäure (A. **286**, 323).

Biphenyldicarbonsäuren enthalten entweder die $2CO_2H$ mit demselben oder mit verschiedenen Benzolresten verbunden. Die wichtigste Biphenyldicarbonsäure ist die *Diphensäure*.

**[5]Phenylisophtalsäure** $C_6H_5[5]C_6H_3[1,3](CO_2H)_2$ schmilzt oberhalb 310⁰, entsteht synthetisch durch Kochen von Benzaldehyd und Brenztraubensäure mit Barytwasser (vgl. Alkylisophtalsäuren S. 309) (B. **24**, 1750).

**Diphensäure,** $o_2$-*Biphenyldicarbonsäure* $CO_2H[2]C_6H_4.C_6H_4[2]CO_2H$, F. 229⁰, entsteht aus Diazoanthranilsäure durch Einwirkung von ammoniakalischer Kupferoxydullösung (A. **320**, 123); sie entsteht ferner durch Oxydation von Phenanthrenchinon mit Chromsäuremischung oder durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Aus ihrer Constitution folgt die Constitution des Phenanthrens. Die Constitution der Diphensäure (2) folgt aus ihrer Oxydation zu o-Phtalsäure (1) (Anschütz und Japp, B. **11**, 211) und ihrer Bildung durch Entamidirung der $p_2$-Diamido-diphenyl-$o_2$-dicarbonsäure (3), die aus $p_2$-Dinitrodiphensäure (4) einerseits und durch Umlagerung von m-Hydrazobenzoësäure (5) andrerseits entsteht (G. Schultz, A. **204**, 95):

(1) $\begin{array}{l} C_6H_4[2]CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{array}$ ← (2) $\begin{array}{l} C_6H_4[2]CO_2H \\ | \\ C_6H_4[2]CO_2H \end{array}$ → (4) $\begin{array}{l} C_6H_3\{[4]NO_2, [2]CO_2H\} \\ | \\ C_6H_3\{[2]CO_2H, [1]NO_2\} \end{array}$ → (3) $\begin{array}{l} C_6H_3\{[4]NH_2, [2]CO_2H\} \\ | \\ C_6H_3\{[2]CO_2H, [4]NH_2\} \end{array}$ ← (5) $\begin{array}{l} NH[3]C_6H_4CO_2H \\ | \\ NH[3]C_6H_4CO_2H \end{array}$

(3) → (2); (3) → (7); (3) → (8)

$\begin{array}{l} C_6H_4[2]CH \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4[2]CH \end{array}$ → $\begin{array}{l} C_6H_4[2]CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4[2]CO \end{array}$ (→ (2)) → (6) $\begin{array}{l} C_6H_3\{[4]NO_2, [2]CO\} \\ | \quad\quad | \\ C_6H_3\{[2]CO, [4]NO_2\} \end{array}$ (→ (4))

(7) $\begin{array}{l} C_6H_4[4]NH_2 \\ | \\ C_6H_4[4]NH_2 \end{array}$ (8) $\begin{array}{l} C_6H_3\{[4]NH_2, [2]\} \\ | \quad\quad\quad\quad CH_2 \\ C_6H_3\{[2], [4]NH_2\} \end{array}$

In den Kreis dieser Reactionen gehört noch die Bildung der $p_2$-Dinitrodiphensäure durch Oxydation von $p_2$-Dinitrophenanthrenchinon (6) und die Umwandlung von Diamidodiphensäure in Benzidin (7), dessen Constitution früher entwickelt wurde (S. 448), und in $p_2$-Diamidofluoren (8).

Behandelt man Diphensäure mit conc. $SO_4H_2$, so geht sie in die Diphenylenketoncarbonsäure (s. d.) über. Mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid erwärmt liefert sie **Diphensäureanhydrid** $\begin{array}{l} C_6H_4.CO \\ \dot{C}_6H_4.CO \end{array}>O$, F. 213⁰ (A. **226**, 1), eine merkwürdige Verbindung, insofern es als Adipinsäureanhydrid aufgefasst werden kann und einen siebengliedrigen Ring enthält. **Diphensäurechlorid** $\begin{array}{l} C_6H_4COCl \\ \dot{C}_6H_4COCl \end{array}$, F. 93⁰, geht mit Zink und Salzsäure in aetherischer Lösung reducirt in Phenanthrenhydrochinon $\begin{array}{l} C_6H_4C(OH) \\ \dot{C}_6H_4\ddot{C}(OH) \end{array}$ über (A. **247**, 268).

**Diphenaminsäure** $\begin{array}{l} C_6H_4.CONH_2 \\ \dot{C}_6H_4.CO_2H \end{array}$, F. 193⁰, geht mit Hypobromit oder Hypochlorit in alkalischer Lösung in Phenanthridon (s. oben) über (A. **276**, 248). **Diphenimid** $(C_6H_4)_2(CO)_2NH$, F. 219⁰ (A. **247**, 271).

o-, m- und p-**Nitrodiphensäure**, F. 248—250° u. Z., F. 268° und F. 214—216°, $o_2$- und $p_2$-**Dinitrodiphensäure**, F. 303° u. Z. und F. 253°, entstehen aus den Nitro- und Dinitrophenanthrenchinonen durch Oxydation mit Chromsäuremischung; bei der $o_2$- und $p_2$-Dinitrosäure ist die Anhydridbildung erschwert (B. **36**, 3730, 3738). Der Ester der $p_2$-Säure entsteht auch aus 2 Mol. 2-Brom-5-nitrobenzoësäureester durch Erhitzen mit Cu-Pulver; ebenso wird aus 4-Brom-3-nitrobenzoësäureester $o_2$-**Dinitrobiphenyl-$p_2$-dicarbonsäureester** gewonnen (B. **34**, 2182). Durch Reduction liefern die nitrirten Diphensäuren **Amido-** und **Diamidodiphensäuren** (vgl. auch S. 453).

**Hexaoxybiphenyl-$o_2$-dicarbonsäure**, die Formel eines Dilactons dieser Säure $\begin{array}{l}OC[2]C_6H[4,5](OH)_2[6]O\\ O[6]C_6H[4,5](OH)_2[2]CO\end{array}$ kommt wahrscheinlich der Ellagsäure (S. 292), dem Oxydationsproduct der Gallussäure, zu (B. **36**, 212).

**Isodiphensäure** (o,m') $CO_2H[3]C_6H_4.C_6H_4[2]CO_2H$, F. 216°, entsteht aus Diphenylenketoncarbonsäure (s. d.) beim Schmelzen mit Kali.

o,p'-**Biphenyldicarbonsäure** $CO_2H[4]C_6H_4.C_6H_4[2]CO_2H$, F. 251°, aus Diphenylin (S. 449) (B. **22**, 3019).

$p_2$-**Biphenyldicarbonsäure** zersetzt sich bei hoher Temperatur. Sie entsteht aus Benzidin und durch Oxydation von $p_2$-Ditolyl.

$p_2$-**Diamidobiphenyl-$m_2$-dicarbonsäure**, aus o-Nitrobenzoësäure, wie die $p_2$-Diamidodiphensäure aus m-Nitrobenzoësäure (B. **25**, 2797; **31**, 2574); wird mittelst ihrer Tetrazoverbindung in $p_2$-**Dioxybiphenyl-$m_2$-dicarbonsäure**, *Disalicylsäure*, F. 302—305°, übergeführt.

$m_2$-**Dimethyl-biphenyl-$p_2$-dicarbonsäure**, F. über 300°, entsteht aus o-Tolidin (S. 449) und geht durch Oxydation in **Diphtalsäure**, *Biphenyl-$m_2$,$p_2$-dicarbonsäure* $(CO_2H)_2[3,4]C_6H_3.C_6H_3[3,4](CO_2H)_2$ über (B. **26**, 2486).

**1B. Diphenylbenzole**, *Diphenylphenylene* $C_6H_4(C_6H_5)_2$ sind zwei bekannt: m-**Diphenylbenzol**, *Isodiphenylbenzol*, F. 85°, Kp. 369°, und p-**Diphenylbenzol**, F. 205°, Kp. 383°, entstehen nebeneinander beim Leiten von Benzol durch eine glühende Röhre (B. **27**, 3385) und bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Diphenyl und $Al_2Cl_6$ (B. **26**, 1998). Die p-Verbindung bildet sich auch durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von p-Dibrombenzol und Brombenzol (A. **164**, 168); ebenso wurde das Isodiphenylbenzol aus m-Dichlorbenzol und Chlorbenzol mit Natrium in Xylol erhalten (B. **29**, R. 773).

p-**Diphenylphenol** $C_6H_3(OH)[2,4](C_6H_5)_2$, F. 194°, entsteht bei der Condensation von Zimmtaldehyd und phenylbernsteinsaurem Natrium mittelst Essigsäureanhydrid, indem die intermediär sich bildende Diphenylbutadiënessigsäure $C_6H_5CH{:}CH.CH{:}C(C_6H_5)CH_2COOH$ Benzolringcondensation erleidet; das Phenol gibt bei der Zinkstaubdestillation p-Diphenylbenzol (B. **36**, 1407).

2,6-**Diphenyl**-1,4-**nitrophenol** $(C_6H_5)_2[2,6]C_6H_2[4]NO_2[1]OH$, F. 136°, erhält man synthetisch aus Dibenzylketon und Nitromalonaldehyd (vgl. S. 35); es wurde in das entsprechende Amidophenol, Chinon und Hydrochinon übergeführt (C. 1900 II, 560); letztere Körper wurden auch vom **Diphenylnitrosophenol** aus gewonnen, welches sich neben Phenylnitrosophenol (S. 451) aus Nitrosophenol und 2 Mol. Diazobenzolchlorid bildet (A. **312**, 227).

**1C. Triphenylbenzole** $C_6H_3(C_6H_5)_3$. Das symmetrische oder [1,3,5]-**Triphenylbenzol**, F. 169°, entsteht aus Acetophenon (S. 232) beim Erhitzen mit $P_2O_5$ oder beim Einleiten von Salzsäure, wie Mesitylen aus Aceton (S. 35) (B. **23**, 2533).

[1,2,3](?)**Triphenylbenzol**, F. 157° (B. **26**, 69); auf synthetischem Wege wurden verschiedene hydrirte Abkömmlinge des [1,2,3]-Triphenylbenzols erhalten (vgl. C. 1898 II, 979; 1904 I, 806; B. **32**, 2009).

**1D.** 1,2,4,5-**Tetraphenylbenzol** $C_6H_2(C_6H_5)_4$, F. 278°, wird aus dem cyclischen Pinakon gewonnen, welches man aus Diphenyldibenzoylbutadiën (s. d.) erhält (A. **302**, 210).

## II. Benzylbenzolgruppe.

Der einfachste Kohlenwasserstoff dieser Gruppe ist das Benzylbenzol oder Diphenylmethan, von dem sich Alkyldiphenylmethane und in den Benzolresten durch die $NO_2$-, $NH_2$- oder OH-Gruppen substituirte Verbindungen ableiten. Denkt man sich ein Wasserstoffatom der $CH_2$-Gruppe durch OH ersetzt, so hat man die Formel des Benzhydrols oder Diphenylcarbinols, das bei der Oxydation in Benzophenon oder Diphenylketon übergeht. An die Kohlenwasserstoffe, secundären Alkohole und Ketone, deren einfachste Vertreter:

| $CH_2(C_6H_5)_2$ | $HOCH(C_6H_5)_2$ | $CO(C_6H_5)_2$ |
|---|---|---|
| Diphenylmethan | Benzhydrol | Benzophenon |

sind, schliessen sich die entsprechenden Carbonsäuren, z. B.:

| $CH_2<\begin{smallmatrix}C_6H_4CO_2H\\C_6H_5\end{smallmatrix}$ | $CH(OH)<\begin{smallmatrix}C_6H_4CO_2H\\C_6H_5\end{smallmatrix}$ | $CO<\begin{smallmatrix}C_6H_4CO_2H\\C_6H_5\end{smallmatrix}$ |
|---|---|---|
| Benzylbenzoësäure | Benzhydrolbenzoësäure | Benzoylbenzoësäure. |

### 1. Kohlenwasserstoffe (Diphenylmethane).

Bildungsweisen. 1. Aus Benzylchlorid, Benzol und Zinkstaub (Zincke, A. **159**, 374) oder Aluminiumchlorid (Friedel und Crafts).

2. Aus Formaldehyd, Methylal (Bd. I) oder Methylendiacetat (Bd. I) mit Benzol und Schwefelsäure (Baeyer, B. **6**, 963). Beide Reactionen sind einer weitgehenden Verallgemeinerung fähig. So hat man mit Hilfe der zweiten Reaction durch Ersatz von Formaldehyd durch andere Aldehyde zahlreiche Kohlenwasserstoffe erhalten, in denen zwei Benzolreste an demselben Kohlenstoffatom stehen (s. as-Diphenylaethan S. 491). 2a) Auch Benzylalkohol wird mit Benzol durch conc. Schwefelsäure zu Diphenylmethan condensirt (B. **6**, 963).

3. Durch Reduction aus den Ketonen, in welche die Benzylbenzole durch Oxydation übergehen.

Als Nebenproducte entstehen Diphenylmethanderivate: 4. bei der Einwirkung von Natrium auf Gemische von Brombenzolen und Alkylbenzolen (vgl. S. 446 und B. **33**, 334); 5. bei der Oxydation von Alkylbenzolen mit Braunstein und Schwefelsäure: aus Toluol entsteht Tolylphenylmethan (B. **33**, 464).

**Diphenylmethan**, *Benzylbenzol* $CH_2(C_6H_5)_2$, F. 26°, Kp. 261°, entsteht 1. aus Benzylchlorid und Benzol a) mit Zinkstaub oder

b) Aluminiumchlorid, 2. aus Methylenchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid, 3. Methylal, oder 4. Benzylalkohol, Benzol und Schwefelsäure, 5. durch Reduction von Benzophenon mit Zinkstaub, oder Zink und Schwefelsäure, oder Jodwasserstoff und Phosphor, 6. aus Diphenylessigsäure (S. 492) durch Destillation mit Natronkalk (A. 155, 86).

Das Diphenylmethan riecht nach Orangen. Durch eine glühende Röhre geleitet geht es in Diphenylenmethan oder Fluoren (s. d.) über, Chromsäure oxydirt es zu Benzophenon (S. 460). Mit conc. Salpetersäure dagegen gibt es $p_2$- und o,p-Dinitro- und Tetranitrodiphenylmethan (A. 283, 154).

**Benzyltoluole**, *Phenyltolylmethane* $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$. Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Toluol entsteht neben Anthracen (s. d.) ein nicht trennbares Gemenge von o- und p-Benzyltoluol. Das reine p-**Benzyltoluol**, Kp. 285°, wird durch Erhitzen von p-Phenyltolylketon mit Zinkstaub erhalten; es scheint ferner bei der Einwirkung von Natrium aus p-Bromtoluol neben dem p-Ditolyl (S. 446) zu entstehen. Ebenso erhält man aus Brommesitylen und Natrium neben Dimesityl ein **Pentamethyldiphenylmethan** (vgl. oben).

**Benzyl-p-xylol**, Kp. 294°. **Benzylmesitylen**, F. 36°, Kp. 301°, **Benzyldurole**, F. 60°, Kp. 310° und F. 145°, Kp. 326°. **Benzylpentaaethylbenzol**, F. 88° (B. 26, R. 58). $p_2$-**Ditolylmethan**, F. 22°. Kp. 286°. **Dimesitylmethan**, F. 139°. Die unsymmetrischen Kohlenwasserstoffe wurden nach den Methoden 1 und 4, die symmetrischen nach Methode 1 erhalten.

Nitrodiphenylmethane (A. 283, 157): o-**Nitrobenzylbenzol**, flüssig, aus o-Nitrobenzylchlorid, Benzol und $Al_2Cl_6$ (B. 18, 2402; 29, 1303). **m-Nitrobenzylbenzol**, flüssig, und p-**Nitrobenzylbenzol**, F. 31°, entstehen aus den Nitrobenzylalkoholen, Benzol und Schwefelsäure (B. 16, 2716).

$o_2$-**Dinitrodiphenylmethan**, F. 159°, aus $p_2$-Diamido-$o_2$-dinitrodiphenylmethan durch Entamidiren (J. pr. Ch. [2] 65, 327).

$m_2$-**Dinitrodiphenylmethan**, F. 174°, aus m-Nitrobenzylalkohol mit Nitrobenzol, oder Formaldehyd mit Nitrobenzol und conc. Schwefelsäure (B. 27, 2293, 2321). m,p-**Dinitrodiphenylmethan**, p-*Nitrobenzyl*-m-*nitrobenzol*, F. 103°. $p_2$-**Dinitrodiphenylmethan**, F. 183°, aus Diphenylmethan neben o,p-**Dinitrodiphenylmethan**, 118° (B. 27, 2110; A. 194, 363) **Tetranitrodiphenylmethan**, F. 172°, bildet mit Alkalien dunkelblau gefärbte Salze (B. 21, 2475).

Amidodiphenylmethane. o-**Amidodiphenylmethan**, flüssig, geht beim Leiten seiner Dämpfe über glühendes Bleioxyd in Acridin (s. d.), beim Behandeln mit salpetriger Säure in Fluoren (s. d.) über (B. 27, 2786). m- und p-**Amidodiphenylmethan**, F. 46° und 34° (B. 16, 2718).

$o_2$-**Diamidodiphenylmethan**, F. 160° (s. J. pr. Ch. [2] 65, 331).

$p_2$-Diamidodiphenylmethane entstehen 1. aus Methylendianilinen (S. 84) beim Erhitzen mit Anilinchlorhydraten; bei dieser Reaction dürften sich als Zwischenproducte Amidobenzylaniline (S. 219) bilden, die sich weiter in Diamidodiphenylmethane umlagern:

$$C_6H_5NH.CH_2.NHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5NH.CH_2C_6H_4NH_2 \longrightarrow NH_2C_6H_4CH_2C_6H_4NH_2.$$

Für diesen Reactionsgang spricht 2. die leichte Bildung von Diamidodiphenylmethanen aus Amidobenzylanilinen durch Erhitzen mit Anilinchlorhydraten (C. 1900 I, 1110; vgl. B. 33, 250).

$p_2$-**Diamidodiphenylmethan**, F. 85°, geht durch Erhitzen mit Anilin oder o-Toluidin unter Zusatz eines Oxydationsmittels glatt in Pararosanilin oder Rosanilin über (B. **25**, 303).

**Tetramethyl-$p_2$ diamidodiphenylmethan**, F. 91°, entsteht beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Methylenjodid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, ferner durch Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure (B. **35**, 359), von Methylal oder von $CS_2$ und Zink auf Dimethylanilin. In der an basische Radicale gebundenen $CH_2$-Gruppe ist der Wasserstoff leicht durch Schwefel ersetzbar, s. $p_2$-Tetramethyldiamidothiobenzophenon (S. 463). Isomere **Diamidodiphenylmethane** s. A. **283**, 149.

Oxybenzylbenzole. p-**Benzylphenol**, F. 84°, Kp. 325° (im $CO_2$-Strom), entsteht 1. aus Benzylchlorid, Phenol und Zink (C. **1904** I, **654**), 2. aus Benzylalkohol, Phenol mit conc. Schwefelsäure oder Chlorzink, 3. aus p-Amidodiphenylmethan. Die Bromirungsproducte dieses Phenols lassen sich z. Th. ähnlich den gebromten Phenolalkoholbromiden (S. 273) leicht in *Methylenchinone* überführen, z. B. $C_6H_5CH{:}C_6H_2Br_2{:}O + H_2O$, gelber Niederschlag, welcher leicht in Dibromoxybenzhydrol übergeht.

**Amidobenzylphenole** erhält man leicht durch Condensation von Amidobenzylalkoholen mit Phenolen (C. 1903 I, 288).

$o_2$-**Dioxydiphenylmethan** ist nur in Form seines Anhydrids, des Xanthens (s. d.), bekannt. $p_2$-**Dioxydiphenylmethan**, F. 158°, entsteht aus Diphenylmethandisulfosäure beim Schmelzen mit Kali (A. **194**, 318). Sein Dimethylaether, F. 52°, wird durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf eine Lösung von Anisol und Methylal in Eisessig bereitet (B. **7**, 1200). Durch erschöpfendes Bromiren wird es in ein Heptabromid übergeführt, das leicht unter HBr-Abspaltung in ein *Methylenchinon* $O{:}C_6Br_3H{:}CHC_6BrH_3(OH)$ rothe Nadeln, F. 245°, übergeht (J. pr. Ch. [2] **58**, 441).

Sehr leicht condensiren sich mehrwerthige Phenole mit Formaldehyd zu Polyoxydiphenylmethanen: **Methylendibrenzcatechin**, F. 220° u. Z. (B. **26**, 254). **Methylendiresorcin**, **Methylendiorcin**, **Methylendiphloroglucin** (A. **329**, 269).

**Methylenbishydroresorcin** $CH_2(C_6H_7O_2)_2$, F. 132°, aus Hydroresorcin (S. 384) und Formaldehyd, gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid: *Octohydroxanthendion* $CH_2(C_6H_6O)_2O$, mit Ammoniak *Dekahydroacridindion* $CH_2(C_6H_6O)_2NH$ (A. **309**, 356).

## 2. Alkohole (Benzhydrole).

**Diphenylcarbinol, Benzhydrol** $HO.CH(C_6H_5)_2$, F. 68°, siedet bei 298° unter theilweiser Zersetzung in Wasser und Benzhydrolaether $O[CH(C_6H_5)_2]_2$, F. 109° (B. **34**, 1965). Das Benzhydrol entsteht aus Diphenylbrommethan beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, leichter aus Benzophenon mit Natriumamalgam, oder durch Erhitzen mit alkoholischem Kali und Zinkstaub neben Benzpinakon (A. **184**, 174); synthetisch aus Ameisenester mit Phenylmagnesiumbromid (C. 1902 II, 1209). Durch Oxydation geht es in Benzophenon über, ebenso durch Erhitzen bei Gegenwart von Palladiummohr (B. **36**, 2816). Mit Chinonen und chinoïden Substanzen condensirt sich das Benzhydrol unter Eintritt von ein oder zwei $CH(C_6H_5)_2$-Gruppen in den chinoïden Kern (B. **32**, 2146; **33**, 799). **Phenyl-p-tolylcarbinol**, F. 52° (A. **194**, 265).

**Diphenylcarbinolchlorid**, *Diphenylchlormethan*, F. 14°, aus Benzhydrol und HCl, zerfällt beim Erhitzen in HCl und Tetraphenylaethylen (S. 507) (B. **7**, 1128). **Diphenylbrommethan**, F. 45°, aus Diphenylmethan und Brom, gibt mit ZnO: Benzhydrolaether (C. **1900** I, 1291).

**Benzhydrylamin** $NH_2.CH(C_6H_5)_2$, Kp. 288°, aus Diphenylbrommethan und aus Benzophenonoxim (B. **19**, 3233; **35**, 1515; C. 1901 I, 1002). Nach der letzteren Bildungsweise wurden auch *homologe Alkylbenzhydrylamine* bereitet (B. **24**, 2797). Formylderivat, F. 132°, aus Benzophenon und Ammoniumformiat bei 200—250° (B. **19**, 2129). Formamidinbenzhydryl CH(NH)$NHCH(C_6H_5)_2$ bildet sich aus Blausäuresesquichlorhydrat 2CNH.3HCl, Benzol und Aluminiumchlorid (vgl. S. 276; B. **31**, 1771). Dibenzhydrylamin, F. 136°.

*β*-**Benzhydrylhydroxylamin**, [*Diphenylaminolmethan*] $HO.NH.CH(C_6H_5)_2$, F. 78°, entsteht durch Kochen einer Lösung von Diphenylbrommethan und Acetoxim mit Eisessig und Wasser (A. **278**, 364).

**Benzhydrylhydrazin** $(C_6H_5)_2CH.NHNH_2$, F. 59°, Kp.$_{12}$ 188° und **Bisbenzhydrylhydrazin** $(C_6H_5)_2CH.NHNH.CH(C_6H_5)_2$, F. 133°, aus Benzophenonhydrazon und Bisbenzophenonhydrazon (S. 461) durch Reduction mit Na-amalgam und Alkohol; Benzhydrylhydrazin zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Diphenylchlormethan und Hydrazin (J. pr. Ch. [2] **67**, 112).

o-**Amidobenzhydrol** $C_6H_4<^{CH(OH)C_6H_5}_{NH_2}$, F. 120°, wird durch Reduction des o-Amidobenzophenons bereitet; es ist in ähnlicher Weise wie der o-Amidobenzylalkohol (S. 219) zur Bildung heterocyclischer Verbindungen befähigt (B. **29**, 1034). Das isomere o-**Oxybenzhydrylamin** $C_6H_4<^{CH(NH_2)C_6H_5}_{OH}$, F. 103°, wird durch Reduction des *Phenylindoxazens* (s. d.) erhalten (C. 1898 II, 284).

p-**Oxybenzhydrol** $HO[4]C_6H_4CH(OH)C_6H_5$, F. 161°, aus Benzoylphenol durch Reduction (A. **210**, 253).

Durch *Aldolcondensation* von Benzaldehyd oder p-Nitrobenzaldehyd und Anilinen, besonders Dimethylanilin, mit wenig Salzsäure (durch $ZnCl_2$ oder Oxalsäure bilden sich Triphenylmethanderivate) entstehen: p-**Nitro-p-amidobenzhydrol** $NO_2C_6H_4CH(OH)C_6H_4NH_2$ (C. 1901 I, 866); p-**Dimethylamidobenzhydrol** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4N(CH_3)_2$, F. 69°, und p-**Dimethylamido-p-nitrobenzhydrol**, F. 96° (B. **21**, 3292). Letztere Verbindung geht durch Reduction in p-**Dimethylamido-p-amidodiphenylmethan**, F. 165°, über.

$p_2$-**Tetramethyldiamidobenzhydrol**, F. 96°, ist durch Reduction von $p_2$-Tetramethyldiamidobenzophenon, sowie durch Oxydation des Tetramethyldiamidodiphenylmethans mit $PbO_2$ erhalten worden (B. **35**, 359), wird durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Dimethylanilin und Dimethylamidobenzaldehyd gespalten (B. **27**, 3316). In festem Zustand ist das $p_2$-Tetramethyldiamidobenzhydrol weiss, in Lösung blau (B. **20**, 1733 Anm.). In saurer Lösung hat das Tetramethyldiamidobenzhydrol vielleicht ähnlich dem Auramin (S. 463) chinoïde Structur (B. **30**, 2803; **33**, 283). Es ist ein sehr reactionsfähiger Körper. Beim Stehen oder Kochen mit Alkoholen entstehen Aether, Methylaether $CH_3OCH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, F. 72° (C. 1902 I, 471); mit $H_2S$ liefert es in alkoholischer Lösung **Tetramethyldiamidobenzthihydrol** HS.CH$[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, F. 82°. Mit aromatischen Aminen setzt es sich spontan um zu **Tetramethyldiamidobenzhydrylarylaminen** $ArNHCH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, sog. Arylleukauraminen — das einfachste Leukauramin $NH_2CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, F. 135°, entsteht aus Auramin (S. 463) durch Reduction mit Na-amalgam in Alkohol; durch Oxydation wird Auramin regenerirt. Mit Schwefelammon liefern die Leukauramine **Tetramethyldiamidobenzhydrylsulfid** $S[CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2]_2$, F. 172° (B. **35**, 375, 913). — Mit Chinonen und chinoïden Substanzen condensirt sich das Hydrol in analoger Weise wie das Benzhydrol selber (S. **457**; B. **34**, 881 u. a. O.).

### 8. Ketone (Benzophenone).

Die Ketone der Benzylbenzolgruppe stehen zu den Benzoësäuren in demselben Verhältniss, wie die Acetone zu den Fettsäuren:

| $CH_3CO_2H$ | $CO\langle^{CH_3}_{CH_3}$ | $C_6H_5.CO_2H$ | $CO\langle^{C_6H_5}_{C_6H_5}$ |
|---|---|---|---|
| Essigsäure | Aceton | Benzoësäure | Benzophenon, |

eine Analogie, die in verschiedenen Bildungsweisen zum Ausdruck kommt.

Bildungsweisen. 1. Durch Oxydation a) der Benzylbenzole und b) der Benzhydrole mit Chromsäure:

$$CH_2\langle^{C_6H_5}_{C_6H_5} \xrightarrow{2\,o} CO\langle^{C_6H_5}_{C_6H_5} \xleftarrow{o} HOCH\langle^{C_6H_5}_{C_6H_5}.$$

Enthält die $CH_2$-Gruppe Alkyle oder Carboxyl, so werden diese Gruppen durch die Oxydation abgespalten unter Bildung der Ketone, enthalten die Benzolreste Alkylgruppen, so werden sie zu Carboxylgruppen oxydirt.

2. Aus den Ketonchloriden (s. Benzophenonchlorid S. 460) mit heissem Wasser.

Kernsubstituirte Benzophenonchloride können synthetisch aus halogensubstituirten Benzolen mit Tetrachlorkohlenstoff und $Al_2Cl_6$ dargestellt werden (C. 1904 I, 283).

Kernsynthesen. 3. Durch Destillation der Calciumsalze einkerniger aromatischer Monocarbonsäuren, deren $CO_2H$-Gruppen unmittelbar mit dem Benzolrest verbunden sind:

$$(C_6H_5.CO_2)_2Ca \longrightarrow (C_6H_5)_2CO + CO_3Ca.$$

4. Durch Condensation von Benzoësäure oder Benzoësäureanhydrid mit Benzol beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd.

5. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder von Phosgen auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Im zweiten Fall entstehen zunächst Säurechloride, die dann in Ketone übergehen (B. **10**, 1854):

$$C_6H_6 + COCl_2 \xrightarrow[(Al_2Cl_6)]{-HCl} C_6H_5.COCl + C_6H_6 \xrightarrow[(Al_2Cl_6)]{-HCl} C_6H_5.COC_6H_5.$$

6. Durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Säurechloride, wie Benzoylchlorid.

Verhalten. 1. Beim Erhitzen mit Zinkstaub oder Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor werden die Ketone in Kohlenwasserstoffe umgewandelt, aus Benzophenon entsteht Diphenylmethan. 2. Durch Natriumamalgam werden die Ketone in secundäre Alkohole (Benzhydrole) und Pinakone verwandelt.

3. Spaltung alkylirter Benzophenone durch Erhitzen mit Phosphorsäure, Jod- oder Chlorwasserstoffsäure in Kohlenwasserstoffe und Carbonsäuren s. B. **32**, 1565, 1908.

**Benzophenon, Diphenylketon** $CO(C_6H_5)_2$, Kp. 307⁰ ($Kp._{12}$ 162⁰), ist in zwei Modificationen bekannt, die labile, F. 26⁰, entsteht durch Kochen oder Einwirkung von Luft aus den Lösungen der stabilen Modification, F. 46⁰, in die sich die labile Modification allmählich von selbst, rasch unter merklicher Wärmeentwicklung beim Berühren mit einer Spur der stabilen Modification umwandelt (B. **26**, R. 380; C. 1898 I, 1177; 1900 I, 340). Es entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen: 1. aus Diphenylmethan, as.-Diphenylaethan (S. 491), Benzhydrol, Diphenylessigsäure (S. 492) u. a. durch Oxydation, 2. aus Benzophenonchlorid, 3. durch Destillation von benzoësaurem Calcium, 4. aus Benzoësäure und Benzol mit $P_2O_5$, 5. aus Phosgen oder Benzoylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid, 6. aus Benzoylchlorid und Quecksilberdiphenyl und findet sich neben Benzoësäure und Triphenylcarbinol, 7. unter den Einwirkungsproducten von $CO_2$ auf $C_6H_5MgBr$ (B. **36**, 3005). Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Benzoësäure und Benzol, durch Reduction kann es in Diphenylmethan, Benzhydrol und Benzpinakon (S. 507) umgewandelt werden. Hexahydrobenzophenon, F. 54⁰, aus Hexahydrobenzoylchlorid, Benzol und $Al_2Cl_6$ (B. **30**, 1940).

Homologe Benzophenone. o-**Phenyltolylketon**, Kp. 315⁰, geht in der Hitze über Bleioxyd geleitet in Anthrachinon (s. d.) mit Zinkstaub erhitzt in Anthracen (s. d.) über (B. **6**, 754). m-**Phenyltolylketon**, Kp. 314⁰, p-**Tolylphenylketon** ist in zwei Modificationen bekannt; labile Modification, F. 55⁰, hexagonal, stabile Modification, F. 59⁰, monoklin (A. **189**, 84; B. **12**, 2299). p-**Ditolylketon**, F. 92⁰, Kp. 333⁰. **Benzoylxylol**, F. 36⁰, Kp. 317⁰ (B. **17**, 2847). **Benzoylmesitylen**, F. 36⁰, Kp. 317⁰, **Mesitoylmesitylen**, F. 85⁰ J. pr. Ch. [2] **35**, 486; B. **32**, 1910) u. a. m. werden am bequemsten nach Methode 5. dargestellt.

Abkömmlinge des Benzophenons durch Ersatz des Sauerstoffs: **Benzophenonchlorid**, *Diphenyldichlormethan* $CCl_2(C_6H_5)_2$, $Kp._{30}$ 193⁰, entsteht aus Benzophenon mit $PCl_5$, mit Wasser erhitzt geht es in Benzophenon, mit Silber in Tetraphenylaethylen (S. 507), mit Zinkstaub in Tetraphenylaethylen, α- und β-Benzpinakolin (B. **29**, 1790) über. **Benzophenonbromid** entsteht durch Eintröpfeln von Brom in Diphenylmethan bei 150⁰.

Acetale des Benzophenons werden aus dem Benzophenonchlorid mit Natriumalkoholaten, sowie aus Benzophenon und Orthoameisenaethern (vgl. S. 332) erhalten: **Benzophenon-dimethyl- und -diaethylacetal**, F. 107⁰ und 52⁰, Kp. 289⁰ und 295⁰ (B. **29**, 2932, R. 774).

**Thiobenzophenon** $CS(C_6H_5)_2$, $Kp._{14}$ 174⁰, entsteht aus Benzol mit Thiophosgen $CSCl_2$ und Aluminiumchlorid; leichter als die Kohlenwasserstoffe reagiren hierbei die Phenolaether (B. **28**, 2869). Das Thiobenzophenon entsteht ferner durch Einwirkung von Phosphorsulfid auf Benzophenon oder am besten aus Benzophenonchlorid mit alkoholischer Schwefelkaliumlösung. Es bildet ein blaugefärbtes Oel, das bei niederer Temperatur zu blauen Nadeln erstarrt. Mit Cu-Pulver liefert es Tetraphenylaethylen (B. **29**, 2944).

**Benzophenondiaethyl-** und **-dibenzylmercaptol** $(C_6H_5)_2C(SCH_2C_6H_5)_2$, F. 144°, geben bei vorsichtiger Oxydation die entsprechenden Sulfonale F. 137° und 208° (B. **35**, 2343).

**Diphenyldinitromethan** $(C_6H_5)_2C(N_2O_4)$, F. 78°, entsteht beim Versetzen einer Lösung von Benzophenonoxim in Aether mit Stickstofftetroxyd. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig wird es in Benzophenonoxim zurückverwandelt, daneben bildet sich Benzhydrylamin (B. **23**, 3490).

**Imidobenzophenon** $(C_6H_5)_2C{=}NH$, farbloses Oel, das durch Einwirkung von trockenem $NH_3$ auf die Lösung seines Chlorhydrats in Chloroform gewonnen wird. Das Chlorhydrat entsteht durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Urethan auf 130°. Es wird von kaltem Wasser leicht in Benzophenon und Salmiak gespalten. Als Abkömmling des Imidobenzophenons ist das sog. **Phenylbenzalsultim** $C_6H_4{<}{\substack{C(C_6H_5)\\SO_2}}{>}N$, F. 164°, zu betrachten, welches bei der Condensation von Pseudosaccharinchlorid (S. 271) mit Benzol und $Al_2Cl_6$ entsteht (B. **29**, 2296).

**Phenylimidobenzophenon,** *Benzophenonanil* $(C_6H_5)_2C{=}N.C_6H_5$, F. 116°, aus Benzophenonchlorid und Anilin (A. **187**, 199) oder Benzophenon und Anilin bei 240—250°; bildet mit Säure unbeständige Salze, mit Jodmethyl ein Additionsproduct, F. 202° (B. **35**, 2615). Eine Reihe von o-substituirten Benzophenonanilen, welche sämmtlich mehr oder weniger stark gelb gefärbt sind (vgl. Auramin S. **463**), sind aus den betreffenden Ketonen durch Erwärmen mit Anilin bei Gegenwart von Schwefelsäure erhalten worden (B. **32**, 1683).

**Benzophenonoxim** $(C_6H_5)_2C:NOH$, F. 140°; wird durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100°, mit Salzsäure, Eisessig u. a. m. in Benzanilid (S. 247) umgelagert. Lässt man $PCl_5$ auf Benzophenonoxim einwirken, so entsteht statt des erwarteten Chlorides $(C_6H_5)_2C:NCl$ das damit isomere Benzanilidimidchlorid (S. 251) (B. **22**, R. 591).

Das Benzophenonoxim ist nur in einer Modification bekannt (vgl. B. **28**, R. 1008), während die unsymmetrischen Benzophenone wie Brombenzophenon, Phenyltolylketon etc. je zwei Oxime bilden (B. **23**, 2776). Auch das Hexahydrobenzophenon (S. 460) bildet 2 Oxime, α- F. 158°, β- F. 111°, von denen das erstere bei der Umlagerung Benzoylamidohexamethylen (S. 382), das letztere dagegen Hexahydrobenzanilid (S. 389) liefert (B. **30**, 2862).

**Benzophenonhydrazon** $(C_6H_5)_2C:NNH_2$, F. 98°, und **Bisbenzophenonhydrazon,** *Diphenylketazin* $(C_6H_5)_2C:N.N:C(C_6H_5)_2$, F. 162° (J. pr. Ch. [2] **44**, 194).

**Benzophenonphenylhydrazon** $(C_6H_5)_2C:N.NHC_6H_5$, F. 137° (B. **19**, R. 302).

Halogensubstituirte Benzophenone wurden meist nach Methode 5. (S. 459) erhalten: o-**Brombenzophenon,** F. 42°, bemerkenswerth ist die Beweglichkeit seines Bromatoms. Behandelt man o-**Brombenzophenonoxim,** F. 132°, mit Alkalilauge, so geht es unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in *Phenylindoxazen* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C(C_6H_5)\\ [2]O\end{matrix}\right.{>}N$ (s. d.) über (B. **27**, 1452), m- und p-**Brombenzophenon,** F. 125° und 82°, geben im Gegensatz zu dem o-Brombenzophenon zwei isomere Oxime (B. **25**, 3293; A. **264**, 152, 171).

Die sym. $m_2$- und $p_2$-**Dibrombenzophenone** $(BrC_6H_4)_2CO$, F. 142° und 171°, geben nur ein Oxim (A. **264**, 160). o,p-**Dibrombenzophenon,** F. 52°, gibt ein Oxim, F. 141°, das sich leicht in p-Bromphenylindoxazen umwandeln lässt (B. **27**, 1453). o-**Chlorbenzophenonoxim** zeigt weniger leicht, o-**Jodbenzophenonoxim** leichter als o-Brombenzophenonoxim die Phenylindoxazenbildung (B. **26**, 1250).

**Benzophenonhexachlorid** $C_6H_5COC_6H_5Cl_6$, F. 215°, aus Benzophenon und Chlor in Chloroform gibt beim Erhitzen **Trichlorbenzophenon** $C_6H_5COC_6H_2Cl_3$, F. 131° (C. 1898 I, 1178).

Nitrobenzophenone: o-, m- und p-**Nitrobenzophenon**, F. 195°, 94° und 138° (B. **16**, 2717; **18**, 2401; J. pr. Ch. [2] **65**, 308). Kocht man o-Nitrobenzophenonoxim mit Natronlauge, so geht es wie die o-Halogenbenzophenonoxime (s. oben) in Phenylindoxazen über (B. **26**, 1250). $o_2$-, $m_2$-, $p_2$-**Dinitrobenzophenon,** F. 188°, 148° und 189°. o,m-, o,p-, m,p-**Dinitrobenzophenon** $(NO_2C_6H_4)_2CO$, F. 126°, 196° und 172°. Beim Nitriren von Benzophenon bildet sich $o_2$- und o,m-Dinitrobenzophenon (A. **283**, 164; B. **27**, 2111). $o_2$, $p_2$-**Tetranitrobenzophenon,** F. 225° (B. **27**, 2318). Weitere substituirte Benzophenone sind A. **286**, 306 ff. beschrieben.

Amidobenzophenone entstehen aus Nitrobenzophenonen, aus Benzoësäure mit Dimethylanilin und $P_2O_5$, Benzoylchlorid, Phtalanil und $ZnCl_2$ (B. **14**, 1838) u. a. m. o-, m-, p-**Amidobenzophenon,** F. **106°**, 87° und **124°**. o-Amidobenzophenon entsteht auch aus Toluolsulfonanthranilsäurechlorid mit Benzol und $Al_2Cl_6$ und Verseifung des dabei entstehenden Toluolsulfonamidobenzophenon (B. **35**, 4273), sowie aus dem Amid der o-Benzoylbenzoësäure durch Natriumhypobromit (B. **27**, 3483; A. **291**, 8); ein Gemisch von o- und p-Aminobenzophenon in Form ihrer Benzoylderivate $C_6H_5CONHC_6H_4COC_6H_5$ erhält man durch intramoleculare Atomwanderung aus dem zunächst entstehenden Dibenzoylanilin $(C_6H_5CO)_2NC_6H_5$ beim Erhitzen von Anilin mit 2 Mol. Benzoylchlorid auf 220° (C. 1903 I, 924; 1904 I, 1404). o-Amidobenzophenoxim, F. 156°, lagert sich mit Salzsäure bei höherer Temperatur in o-Phenylenbenzamidin um (B. **24**, 2385). Acetyl-o-amidobenzophenon, F. 89°. p-**Dimethylamidobenzophenon,** p-*Benzoyldimethylanilin,* F. 90°, entsteht auch aus Malachitgrün mit conc. Salzsäure bei 180° (A. **217**, 257; B. **21**, 3293; A. **307**, 307), sowie durch Erhitzen der Dimethylanilinphtaloylsäure (S. 466). Weitere Derivate des p-Amidobenzophenons s. A. **311**, 147.

Ringbildungen des o-Amidobenzophenons. 1. Erhitzt man o-Amidobenzophenon mit Bleioxyd, so geht es in *Acridon* über (B. **27**, 3484). 2. Behandelt man o-Amidobenzophenon mit salpetriger Säure, so bildet sich *Fluorenon* oder *Diphenylenketon* (B. **27**, 3484). 3. o-Amidobenzophenonoxim gibt mit salpetriger Säure leicht *Phenylindoxazen* (B. **26**, 1667). 4. Acetyl-o-amidobenzophenon condensirt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak zu *α-Phenyl-β-methylchinazolin* (B. **25**, 3082) und gibt 5. mit Essigsäureanhydrid *Acetylphenylisindazol* (B. **24**, 2383; **29**, 1255). 6. Mit Aceton und Natronlauge condensirt sich o-Amidobenzophenon zu *α-Methyl-γ-phenylchinolin* (B. **18**, 2405); 7. o-Amidobenzophenonchlorhydrat gibt beim Erhitzen *Anhydro-bis-o-amidobenzophenon* (B. **29**, 1272):

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | $NH_2[2]C_6H_4 \cdot C_6H_5 > CO$ | $\xrightarrow{PbO}$ | $NH\langle C_6H_4, C_6H_4 \rangle CO$ | Acridon |
| 2. | $NH_2[2]C_6H_4 \cdot C_6H_5 > CO$ | $\xrightarrow[-N_2-2H_2O]{NO.OH}$ | $C_6H_4 \cdot C_6H_4 > CO$ | Fluorenon oder Diphenylenketon |
| 3. | $C_6H_4 < C(C_6H_5){=}N.OH ; NH_2$ | $\xrightarrow[-N_2-2H_2O]{NO.OH}$ | $C_6H_4 < C(C_6H_5) ; O > N$ | Phenylindoxazen |
| 4. | $C_6H_4 < CO.C_6H_5 ; NH.CO.CH_3$ | $\xrightarrow{NH_3}$ | $C_6H_4 < C(C_6H_5):N ; N{=}CCH_3$ | α-Phenyl-β-methylchinazolin |
| 5. | $C_6H_4 < C(C_6H_5){=}N\ OH ; NH.CO.CH_3$ | $\longrightarrow$ | $C_6H_4 < C(C_6H_5) ; N(COCH_3) > N$ | Acetylphenylisindazol |

6) $C_6H_4<{CO.C_6H_5 \atop NH_2}$ $\xrightarrow{CH_3CO.CH_3}$ $C_6H_4<{C(C_6H_5):CH \atop N=\!=\!=\!=\dot{C}.CH_3}$ α-Methyl-γ-phenylchinolin

7) $2C_6H_4<{COC_6H_5 \atop NH_2}$ $\xrightarrow{-2H_2O}$ $C_6H_4<{C(C_6H_5):N \atop N:C(C_6H_5)}>C_6H_4$ Anhydro-bis-o-amidobenzophenon.

Diamidobenzophenone. $o_2$-, $m_2$-, $p_2$-**Diamidobenzophenon**, F. 134°, 173° und 239°. Das $o_2$-Diamidobenzophenon geht mit salpetriger Säure in Xanthon (s. d.) und o-Oxyfluorenon über (B. **28**, 111). Das $p_2$-Diamidobenzophenon gibt substantive Baumwollfarbstoffe (B. **22**, 988).

**Tetramethyl-$p_2$-diamidobenzophenon** (Michler'sches Keton) $CO[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$, F. 173°, entsteht durch Spaltung von Hexamethylpararosanilin (S. 477) beim Erhitzen mit Salzsäure (B. **19**, 109). Es wird durch Einwirkung von $COCl_2$ auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid technisch dargestellt. Salpetrige Säure wandelt es in Nitrosotrimethyldiamidobenzophenon um (B. **24**, 3198). Mit Dimethylanilin und $PCl_3$ behandelt bildet es *Methylviolett* (S. 477), mit Phenylnaphtylamin sog. *Victoriablau* Oxim, F. 233° (B. **19**, 1852). Phenylhydrazon, F. 174° (B. **35**, 366). Mit 2 Mol. Dimethylsulfat verbindet sich das Keton zu einem bisquaternären Ammoniumsalz (J. pr. Ch. [2] **66**, 393).

**Tetramethyl-$p_2$-diamidothiobenzophenon** $CS[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$, F. 202°, entsteht durch Einwirkung von Thiophosgen $CSCl_2$ oder von Schwefelkohlenstoff und $ZnCl_2$ auf Dimethylanilin und von $H_2S$ auf alkoholische Auraminlösung bei 60°. Rubinrothe, blauglänzende Blätter oder cantharidengrünes Krystallpulver (B. **20**, 3266, 3290; C. 1898 I, 1029); beim Erhitzen mit alkohol. $NH_3$ unter Druck bildet es quantitativ Auraminbase.

**Tetramethyl-$p_2$-diamidobenzophenonimid**, *Auraminbase* $(CH_3)_2NC_6H_4]_2C:NH$, F. 136°, vereinigt sich mit Dimethylsulfat zum Methylschwefelsaurensalz des Methylauramins (J. pr. Ch. [2] **66**, 387). Der Farbstoff **Auramin** ist das Chlorhydrat wahrscheinlich einer chinoïden Pseudoform der Auraminbase: $NH_2C<{C_6H_4:N(CH_3)_2Cl \atop C_6H_4N(CH_3)_2}$ (vgl. B. **33**, 297, 318). Das Auramin entsteht aus Tetramethyldiamidobenzophenon durch Erhitzen mit Chlorammonium und Chlorzink, sowie aus p-Dimethylamidobenzamid mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ (B. **28**, R. 85). Ganz ähnliche Farbstoffe entstehen mit primären Anilinen und Diaminen (B. **20**, 2844; **28**, R. 65; vgl. C. 1900 I, 1180). Das Auramin bildet goldgelbe Blättchen, ist wichtig für die Baumwollfärberei, da es mit Tannin gebeizte Baumwolle schön gelb färbt. Es gibt mit CNK das Nitril des Tetramethyldiamidodiphenylglycocolls (B. **27**, 3294).

o,m-, o,p-, m,p-**Diamidobenzophenon**, F. 80°, 128° und 126° (A. **283**, 149; B. **28**, 111).

**Benzophenon-o-sulfosäure** $C_6H_5COC_6H_4[2]SO_3H$ aus o-Sulfobenzoësäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid (B. **33**, 3486).

**Benzophenon-3,3(?)-disulfosäure** $(SO_3HC_6H_4)_2CO$, Chlorid, F. 138° (C. 1898 II, 347).

**Oxybenzophenone** entstehen: 1. aus Amidobenzophenonen, wobei die o-Amidobenzophenone (S. 462) hauptsächlich in Fluorenone übergehen. 2. Durch Aufspaltung von Xanthonen, die man als cyclische Phenylaether von $o_2$-Dioxybenzophenonen auffassen kann, mit Kalihydrat. 3. Aus Benzoësäuren oder Oxybenzoësäuren und Phenolen durch Condensation mittelst Chlorzink oder

Phosphoroxychlorid (B. **26**, R. 587), Schwefelsäure oder Zinntetrachlorid (B. **23**, R. 43, 188; **24**, 967). 4. Aus Phenolen mit Benzoylchlorid, Zinkstaub oder Chlorzink oder Aluminiumchlorid (B. **12**, 261). 5. Aus Phenolen oder ihren Benzoylestern mit Benzotrichlorid und Zinkoxyd (B. **10**, 1969). 6. Aus Benzotrichlorid und Phenolen mit Alkalien (B. **24**, 3677).

Oxybenzophenone, die in einem Benzolrest nur ein Hydroxyl enthalten. o-**Oxybenzophenon**, o-*Benzoylphenol*, F. 41$^0$, entsteht nach Bildungsweise 6. neben Benzoësäurephenylester; ferner durch Aufspaltung des Phenylindoxazens (B. **29**, R. 350); am besten stellt man es aus Methylsalicylsäurechlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid dar (B. **35**, 2811). o-Oxybenzophenonanil, F. 138$^0$, s. S. 461. m-**Oxybenzophenon**, F. 116$^0$, nach Bildungsweise 1. (B. **24**, 4044). p-**Oxybenzophenon**, F. 134$^0$, nach Bildungsweise 1., 4. und 5. (B. **25**, 3533); m- und p-Methoxybenzophenon, F. 37$^0$ und 61$^0$, Kp. 343$^0$ und 355$^0$, aus m- und p-Methoxybenzoylchlorid mit Benzol und $Al_2Cl_6$ (B. **35**, 2813). $o_2$-, $m_2$-, $p_2$-**Dioxybenzophenon**, F. 173$^0$, 162$^0$, 210$^0$, und o,m-, o,p-**Dioxybenzophenon**, F. 126$^0$, 142$^0$, entstehen aus den entsprechenden Diamidobenzophenonen. $o_2$-Dioxybenzophenon entsteht auch aus seinem Anhydrid, dem Xanthon oder Diphenylenketonoxyd, bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali (B. **19**, 2609). o,p- und $p_2$-Dioxybenzophenon bilden sich auch durch Condensation von Salicylsäure und Phenol mit Zinntetrachlorid (A. **283**, 175). $p_2$-Dioxybenzophenon tritt bei der Spaltung von Aurin, Benzaurin, Phenolphtaleïn, Rosanilin beim Erhitzen mit Wasser oder Aetzkali auf (B. **16**, 1931). $o_2$,$p_2$-**Tetraoxybenzophenon** $[(OH)_2C_6H_3]_2CO$ wird durch Verschmelzen von Fluoresceïnchlorid (S. 487) mit Natron erhalten; es geht beim Erhitzen in *Dioxyxanthon* über (B. **32**, 2103).

Oxybenzophenone, die an einem Benzolrest mehr als ein Hydroxyl enthalten, werden hauptsächlich nach Bildungsweise 3. bereitet. Hervorgehoben seien die aus Pyrogallussäure oder Gallussäure erhaltenen Ketone, welche ähnlich wie Alizarin, auf Beizen ziehende Farbstoffe sind (B. **30**, 2590). Der aus Benzoësäure und Pyrogallol bereitete Farbstoff $(HO)_3[2,3,4]C_6H_2COC_6H_5$ wird als *Alizaringelb* A., F. 140$^0$, in den Handel gebracht (A. **269**, 295; B. **32**, 1686).

**Benzoyl-2,5-dioxybenzol** $C_6H_5COC_6H_3[2,5](OH)_2$, F. 125$^0$, entsteht aus Benzaldehyd und Chinon im Sonnenlicht (B. **24**, 1340; S. 201).

In der Cotorinde und der Paracotorinde, die aus Bolivia stammen und therapeutische Verwendung finden, kommen eine Reihe von Benzophenonabkömmlingen vor: **Cotoïn** $C_6H_5CO\,C_6H_2(OH)_2(OCH_3)$, F. 130$^0$, **Hydrocotoïn** $C_6H_5CO.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$, F. 98$^0$ (C. 1898 I, 667), **Methylhydrocotoïn** $C_6H_5CO.C_6H_3(OCH_3)_3$, F. 113$^0$ (B. **25**, 1119; **26**, 2340; **27**, 419), die Methylaether des Benzoylphloroglucins sind, und **Protocotoïn** $(CH_3O)_2(HO)C_6H_2.CO.C_6H_3(O_2CH_2)$, F. 141$^0$, sowie **Methylprotocotoïn** $(CH_3O)_3.C_6H_2CO.C_6H_3(O_2CH_2)$, F. 134$^0$, Derivate des 1,3,5-Trioxybenzoprotocatechons. Bei der Oxydation von Protocotoïn mit Permanganat entsteht Acetopiperon (S. 280; B. **34**, 1468).

## 4. Carbonsäuren der Diphenylmethangruppe.

Diese Carbonsäuren zerfallen in drei Gruppen: A. *Diphenylmethancarbonsäuren*, *B. Benzhydrolcarbonsäuren*, *C. Benzophenoncarbonsäuren*.

ms-Diphenylmethancarbonsäure = Diphenylessigsäure, vgl. S. 492.

A. Diphenylmethancarbonsäuren: o-, m-, p-**Benzylbenzoësäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4CO_2H$, F. 117$^0$, 107$^0$ und 154$^0$. Die o-Benzylbenzoësäure gibt

mit $SO_4H_2$ erwärmt *Anthranol* (s. d.) (B. **25**, 3022; **27**, 2789; A. **291**, 17) (B. **9**, 633). o-**Cyandiphenylmethan,** F. 19°, Kp. 313°, entsteht aus o-Cyanbenzylchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid und aus o-Amidodiphenylmethan.

**Benzyliso-** und **-terephtalsäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CO_2H)_2$ (B. **9**, 1765).

**Diphenylmethan-o₂-dicarbonsäure** $CH_2(C_6H_4[2]CO_2H)_2$, F. 254°, entsteht durch Reduction des Lactons der Benzhydrol-o₂-dicarbonsäure und des Dilactons der Benzophenon-o₂-dicarbonsäure. Sie wird durch conc. Schwefelsäure in Anthranolcarbonsäure verwandelt (A. **242**, 253). **Diphenylmethan-m₂-dicarbonsäure,** F. 220—225°, **Diphenylmethan-p₂-dicarbonsäure,** F. 290° (B. **27**, 2324). **Diphenylmethan-o,p-dicarbonsäure,** F. 220° (A. **309**, 115).

**Methylendigallussäuren** $CH_2[C_6H(OH)_3COOH]_2$ s. B. **31**, 259.

B. Benzhydrolcarbonsäuren: o-**Benzhydrylbenzoësäurelacton,** *Phenylphtalid* $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_C_6H_5 \\ \quad\diagdown \\ [2]COO\end{cases}$, F. 115°, entsteht durch Reduction der o-Benzoylbenzoësäure und durch Zerfall der Benzhydrol-o₂-dicarbonsäure in der Hitze. Die dem Lacton entsprechende Säure ist nicht existenzfähig, wohl aber sind ihre Salze bekannt. Durch $PCl_5$ wird das Lacton in Anthrachinon umgewandelt (B. **21**, 2005). o-**Cyanbenzhydrol** $C_6H_5CH(OH)C_6H_4[2]CN$ wird aus o-Cyandiphenylchlormethan $C_6H_5CHCl.C_6H_4CN$, dem Einwirkungsproduct von Chlor auf Cyandiphenylmethan, erhalten (B. **29**, 1315). m- und p-**Benzhydrylbenzoësäure,** F. 121° und 164° (A. **220**, 242). p-**Tolylphtalid,** F. 129°, und Homologe s. A. **234**, 237. **Oxyphenylphtalid** $C_6H_4\begin{cases}CHC_6H_4OH \\ \diagdown \\ COO\end{cases}$, F. 180°, entsteht aus Phtalaldehydsäure (S. 301), Phenol und Schwefelsäure (73 pct.) (B. **27**, 2632; B. **31**, 2790).

**Benzhydrol-o₂-lactoncarbonsäure** $C_6H_4\begin{cases}CH_C_6H_4CO_2H \\ \diagdown \\ COO\end{cases}$, F. 202°, entsteht aus dem Lacton der Benzhydroltricarbonsäure $(HOOC.C_6H_4)_2C(OH)COOH$, dem Einwirkungsproduct von Alkalien auf Diphtalylsäure (S. 504), durch Erwärmen (A. **224**, 233).

C. Benzophenoncarbonsäuren entstehen 1. durch Oxydation der Alkyldiphenylmethane, Alkylbenzophenone, Diphenylmethancarbonsäuren und Benzhydrolcarbonsäuren; 2. aus Benzoylchlorid, Benzoësäureanhydrid und $ZnCl_2$ (B. **14**, 647); 3. aus Phtalsäureanhydrid, Benzol und $Al_2Cl_6$.

o-**Benzoylbenzoësäure** $C_6H_5.CO.C_6H_4[2]CO_2H+H_2O$, F. 127° (wasserfrei), entsteht durch Oxydation aus o-Tolylphenylmethan, o-Methylbenzophenon, o-Benzyl- und o-Benzhydrylbenzoësäure; sie wird nach Bildungsweise 3. dargestellt. Mit $P_2O_5$ erhitzt geht sie in Anthrachinon, mit Zinkstaub erhitzt in Anthracen über. Mit Benzol und Aluminiumchlorid bildet sie Diphenylphtalid (S. 484), mit Phenol und $SnCl_4$: Benzolphenolphtalid (S. 485). Mit Essigsäureanhydrid erwärmt (B. **14**, 1865) geht sie über in: **Acetylbenzoylbenzoësäure** $C_6H_4\begin{cases}[1]C(C_6H_5)—OCOCH_3 \\ [2]CO——>O\end{cases}$, F. 117° (vgl. Acetyllaevulinsäure u. a. m.) (C. 1900 I, 260). Oximanhydrid, F. 162°, aus Benzoylbenzoësäure mit salzsaurem Hydroxylamin, gibt bei 130° Phtalanil (B. **26**, 1262, 1795). Phenyllactazam $C_6H_4\begin{cases}[1]C(C_6H_5):N \\ [2]CO——NC_6H_5\end{cases}$, F. 181° (B. **18**, 805).

Aus gechlorten Phtalsäureanhydriden wurden mit Benzol und Aluminiumchlorid gechlorte Benzoylbenzoësäuren (A. **238**, 338), aus Phtalsäureanhydrid mit Toluol und andern Methylbenzolen homologe Methylbenzoylbenzoësäuren bereitet (B. **19**, R. 686; A. **311**, 178). Phtalsäureanhydrid und Dimethylanilin geben: **Dimethylanilinphtaloylsäure** $C_6H_4(COOH)COC_6H_4N(CH_3)_2$, F. 205° (A. **307**, 305). Umwandlungs- und Substitutionsproducte dieser Säure s. C. 1901 I, 631, 944 u. a. O.

**m-Benzoylbenzoësäure** $C_6H_5.CO.C_6H_4[3]CO_2H$, F. 161°, entsteht aus Isophtalsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (A. **220**, 236; B. **18**, 320). **p-Benzoylbenzoësäure**, F. 194°, nach Bildungsweise 1. dargestellt (B. **9**, 92).

**Benzophenon-o$_2$-dicarbonsäure** $CO(C_6H_4[2]CO_2H)_2$ schmilzt unregelmässig bei 150—200° unter Uebergang in das Dilacton. Sie entsteht durch Oxydation der Benzhydrol-o$_2$-lactoncarbonsäure mit $MnO_4K$. **Benzophenondicarbonsäuredilacton** $\begin{matrix} COO & & OCO \\ \dot{C}_6H_4 & —C— & \dot{C}_6H_4 \end{matrix}$, F. 212°, entsteht auch beim Kochen der wässerigen Lösung der Säure, sowie durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure (A. **242**, 246). o,p- und p$_2$-**Benzophenondicarbonsäure**, F. 235° und über 360° (A. **309**, 98; **311**, 96). **Phtaloylsalicylsäure** $COOHC_6H_4COC_6H_3(OH)COOH$, F. 244°, entsteht aus Salicylsäuremethylester, Phtalylchlorid und $Al_2Cl_6$ (A. **303**, 280).

**Benzoylphtalsäure** $C_6H_5COC_6H_3[2,3](COOH)_2$, F. 183° unter Anhydridbildung, entsteht aus Hemimellithsäureanhydrid, Benzol und $Al_2Cl_6$ (A. **290**, 217), gibt mit conc. $SO_4H_2$ Anthrachinoncarbonsäure. 1,3,4-**Benzoylphtalsäure**, F. 189°, wird durch Oxydation von o-Xyloylbenzoësäure erhalten (A. **312**, 99).

**Benzyldiphenyle** $C_6H_5CH_2C_6H_4.C_6H_5$ entstehen aus Diphenyl, Benzylchlorid und Zinkstaub. **p-Benzyldiphenyl**, F. 85°, Kp.$_{100}$ 285°. **Isobenzyldiphenyl**, F. 54°, Kp.$_{110}$ 283—287° (B. **14**, 2242).

**p-Phenylbenzyl-o-benzoësäure** $C_6H_5[4]C_6H_4[1]CH_2[2]C_6H_4[1]CO_2H$, F. 184°, und **p-Phenylbenzhydryl-o-benzoësäure** $C_6H_5[4]C_6H_4[1]CH(OH).C_6H_4[2]CO_2H$, F. 204°, entstehen durch Reduction von **p-Phenylbenzoyl-o-benzoësäure** $C_6H_5[4]C_6H_4[1]CO[2]C_6H_4[1]CO_2H$, F. 225°, dem Einwirkungsproduct von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Diphenyl und Phtalsäureanhydrid in Ligroïn (A. **257**, 96; J. pr. Ch. [2] **41**, 149).

**Dibenzylbenzole**, der zweite Benzylrest, kann durch dieselben Reactionen, wie der erste Benzylrest in das Benzol und seine Homologen mit am Kern ersetzbaren Wasserstoffatomen eingeführt werden, also durch Einwirkung von Zinkstaub (B. **9**, 31) oder Aluminiumchlorid auf eine Lösung des Benzylchlorides in den Kohlenwasserstoffen, und durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzol und Methylal oder Formaldehyd (B. **6**, 221; **37**, 1467), α- und **β-Dibenzylbenzol**, F. 86° und 78°. **Bis-Amidobenzylresorcin** $(NH_2C_6H_4.CH_2)_2C_6H_2(OH)_2$, F. 213°, entsteht als Nebenproduct bei der Condensation von p-Amidobenzylalkohol mit Resorcin durch heisse verd. Schwefelsäure (C. **1903** I, 288).

o-, m- und p-**Dibenzoylbenzole**, *Phenylendiphenylketone*, *Phtalophenone* $C_6H_4(COC_6H_5)_2$, F. 146°, 100° und 160°. Die o- und p-Verbindung entstehen durch Oxydation der entsprechenden Dibenzylbenzole (B. **9**, 31). Die m- und p-Verbindung entstehen aus m- und p-Phtalylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (B. **13**, 320), während aus dem sog. o-Phtalylchlorid: Diphenylphtalid (S. 484) gebildet wird (B. **19**, 146, 154).

**Dibenzoylmesitylen** $(CH_3)_3[1,3,5]C_6H(COC_6H_5)_2$, F. 117⁰, aus Mesitylen, 2 Mol. Benzoylchlorid und $Al_2Cl_6$, gibt bei der Oxydation sym. und as.-**Dibenzoylmesitylensäure** $(C_6H_5CO)_2C_6H(CH_3)_2COOH$, F. 222⁰ und 174⁰, sym. und as-**Dibenzoyluvitinsäure** $(C_6H_5CO)_2C_6H(CH_3)(COOH)_2$, F. 262⁰ und 211⁰, sowie schliesslich **Dibenzoyltrimesinsäure** $(C_6H_5CO)_2C_6H(COOH)_3$, F. 250⁰ (C. 1902 II, 1181).

## III. Triphenylmethangruppe.

Das Triphenylmethan, Tolyldiphenylmethan und Ditolylphenylmethan sind die Stammkohlenwasserstoffe der *Rosanilin*farbstoffe und *Malachitgrüne*, der *Aurine* und *Phtaleïne*, aus denen sie durch Umwandlungs- und Abbaureactionen erhalten werden können.

I. **Kohlenwasserstoffe**: Die Bildungsweisen der Triphenylmethankohlenwasserstoffe ergeben sich, wenn man die Reactionen, bei denen das Triphenylmethan entsteht, verallgemeinert.

**Triphenylmethan** $CH(C_6H_5)_3$, F. 92⁰, Kp. 358⁰, entsteht:

1. Durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Quecksilberdiphenyl (1872 Kekulé und Franchimont, B. **5**, 907),

2. aus Benzalchlorid, oder Benzotrichlorid und Benzol a) mit Zinkstaub, b) mit $Al_2Cl_6$ (B. **12**, 976, 1468; **14**, 1526),

3. aus Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff und Benzol mit Aluminiumchlorid (A. **194**, 254; **227**, 107; B. **18**, R. 327; vgl. C. 1902 I, 475).

4. aus Benzhydrol und Benzol mit $P_2O_5$ bei 140⁰ (B. **7**, 1204),

5. aus Triphenylcarbinol oder Triphenylcarbinolbromid (S. 470) durch Reduction (B. **37**, 616, 1249).

6. aus Di- und Triamidotriphenylmethansulfat mit salpetriger Säure und Alkohol (A. **206**, 152). Letztere Reaction ist für den Nachweis des Zusammenhangs von p-Rosanilin mit Triphenylmethan von grundlegender Bedeutung.

Aus Benzol krystallisirt das Triphenylmethan mit *Krystallbenzol* als $CH(C_6H_5)_3+C_6H_6$, F. 75⁰, aus Thiophen mit *Krystallthiophen* $CH(C_6H_5)_3+C_4H_4S$ (B. **26**, 853). Durch Oxydation geht es in Triphenylcarbinol, durch Reduction mit Jodwasserstoff und etwas rothem Phosphor bei 280⁰ in Benzol und Toluol über. Beim Erhitzen mit Kalium entsteht Triphenylmethankalium $(C_6H_5)_3CK$, das sich mit $CO_2$ zu triphenylessigsaurem Kalium verbindet (S. 494).

o-,m-,p-**Methyltriphenylmethan**, *Diphenyl*-o-,m-,p-*tolylmethan* $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4CH_3$, F. 83⁰, 62⁰ und 71⁰, aus den entsprechenden Carbinolen durch Reduction. Die m-Verbindung wurde aus Leukanilinsulfat mit salpetriger Säure und Alkohol erhalten (A. **194**, 282; vgl. B. **37**, 1245). Das p-Tolyl-

diphenylmethan lässt sich leicht aus Benzhydrol (S. 457) und Toluol mit Zinntetrachlorid darstellen (B. **37**, 659). **Diphenyl-o-, m-, p-xylylmethan**, F. 68°, 61° und 92°, aus Benzhydrol mit o-, m- und p-Xylol durch $P_2O_5$ (B. **16**, 2360).

Nitrosubstitutionsproducte. m- und p-**Nitrotriphenylmethan** $NO_2.C_6H_4.CH(C_6H_5)_2$, F. 90° und 93°, entstehen aus m- und p-Nitrobenzaldehyd, Benzol und $ZnCl_2$ (B. **21**, 188; **23**, 1622).

p-**Trinitrotriphenylmethan** $CH(C_6H_4[4]NO_2)_3$, F. 206°, aus Triphenylmethan mit Salpetersäure (D. 1,5). Mit Natriumalkoholat bildet es wie Tetranitrodiphenylmethan (S. 456) ein intensiv violett gefärbtes Natriumsalz, in alkoholischer Kalilösung löst es sich mit violetter Farbe (B. **21**, 2476). Durch weiteres Nitriren mit Salpeter-Schwefelsäure entsteht $o_3p_3$-**Hexanitrotriphenylmethan** $CH[C_6H_4(NO_2)_2]_3$, F. 260° u. Z., welches durch Reduction mit alkohol. Schwefelammon **Trinitrotriamidotriphenylmethan** liefert (B. **36**, 2779).

p-**Trinitrodiphenyl-m-tolylmethan** $(NO_2[4]C_6H_4)_2CH.C_6H_3[4]NO_2[3]CH_3$.

**Aminoverbindungen** entstehen: 1. durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen; 2. durch Reduction der entsprechenden Aminocarbinole, der Farbbasen der Malachitgrün- und Rosanilingruppe, als deren *Leukoverbindungen* sie daher auch häufig bezeichnet werden. 3. Durch Condensation von Benzhydrol oder Benzaldehyd und Anilinchlorhydrat oder Dimethylanilinchlorhydrat mit $P_2O_5$ oder $ZnCl_2$. 4. Gemischte Diamidotriphenylmethane erhält man auch auf folgendem Wege: Benzylidenaniline (S. 225) vereinigen sich mit Anilinen zu Amidobenzhydrylphenylaminen: letztere geben durch Einwirkung von aromatischen Aminsalzen die Diamidotriphenylmethane (C. 1900 II, 548):

$$C_6H_5CH{:}NC_6H_5 \xrightarrow{C_6H_5NH_2} C_6H_5CH{<}^{C_6H_4NH_2}_{NHC_6H_5} \xrightarrow[HCl]{C_7H_7NH_2} C_6H_5CH{<}^{C_6H_4NH_2}_{C_7H_6NH_2}.$$

Durch Oxydation mit Chloranil oder $PbO_2$ und Salzsäure u. a. gehen ihre Salze in die Salze von Farbbasen über, zu denen das Malachitgrün und das Rosanilin gehört, die sich vom Triphenylcarbinol ableiten.

m-**Aminotriphenylmethan** $(C_6H_5)_2CHC_6H_4[3]NH_2$, F. 120°, aus m-Nitrotriphenylmethan (B. **21**, 189).

p-**Aminotriphenylmethan**, F. 84°, $Kp._{12}$ 248° (B. **37**, 599), entsteht 1. aus p-Nitrotriphenylmethan und 2. aus Benzhydrol, Anilinchlorhydrat und Chlorzink (A. **206**, 155). p-**Dimethylaminotriphenylmethan** $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4[4]N(CH_3)_2$, F. 132°, entsteht aus Benzophenonchlorid und Dimethylanilin, sowie aus Benzhydrol, Dimethylanilin mit $P_2O_5$ (A. **206**, 113), und aus Benzophenon, Dimethylanilin und Chlorzink (A. **242**, 341). p-**Acetaminotriphenylmethan**, F. 167° (B. **37**, 599).

$p_2$-**Diaminotriphenylmethan** $C_6H_5.CH(C_6H_4[4]NH_2)_2$, F. 139°, $+C_6H_6$, F. 106°, die Stammbase des *Leukomalachitgrüns*, entsteht 1. aus Benzalchlorid und Anilin mit Zinkstaub, 2. aus Benzaldehyd, Anilinchlorhydrat mit $ZnCl_2$ bei 120° (B. **15**, 676) oder durch Kochen mit Salzsäure (B. **18**, R. 334; **37**, 2860). 3. Durch Reduction von Diaminotriphenylcarbinolchlorid mit Zinkstaub. Diacetylderivat, F. 234°, ist schwer löslich.

$p_2$-**Tetramethyldiaminotriphenylmethan**, *Leukomalachitgrün* $C_6H_5.CH[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$, ist dimorph und krystallisirt in Blättchen, F. 93—94° oder in Nadeln, F. 102°; die erstere Modification wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol, die zweite aus Benzol rein erhalten. Es entsteht durch Methyliren von $p_2$-Diamidotriphenylmethan, sowie durch Einwirkung von Benzalchlorid auf

Dimethylanilin, technisch wird es durch Condensation von Benzaldehyd und Dimethylanilin mit Salzsäure oder Schwefelsäure (früher Chlorzink oder Oxalsäure) bereitet. Durch Oxydation geht es in $p_2$-Tetramethyldiaminotriphenylcarbinol, die Basis des Malachitgrüns, über.

Durch Erwärmen mit Bromcyan entsteht aus dem Leukomalachitgrün **Dimethyldicyandiaminotriphenylmethan** $[CH_3N(CN)C_6H_4]_2CHC_6H_5$, F. 163°, welches durch Verseifen mit Salzsäure $p_2$-**Dimethyldiaminotriphenylmethan** $(CH_3NH.C_6H_4)_2CHC_6H_5$, F. 104°, liefert (B. **37**, 637).

o- und m-**Nitro-$p_2$-diamidotriphenylmethan** entstehen durch Condensation von o- und m-Nitrobenzaldehyd mit Anilinsulfat durch Chlorzink. Die m-Verbindung schmilzt bei 136° (B. **18**, 671; **16**, 1305).

p-**Nitro-$p_2$-diaminotriphenylmethan** entsteht aus p-Nitrobenzaldehyd wie die o- und m-Verbindung. Siehe p-Leukanilin weiter unten (B. **15**, 676).

Wie mit Anilin und Dimethylanilin condensiren sich Benzaldehyd und Nitrobenzaldehyde auch mit o- und p-Toluidin (B. **18**, 2094), während m-Toluidin und m-Derivate des Anilins nur dann leicht reagiren, wenn die Amidogruppe methylirt ist (B. **20**, 1563).

**Triaminotriphenylmethane** entstehen durch Reduction der Nitro- und Nitroamidotriphenylmethane und der Triamidotriphenylcarbinole; die letzteren sind, wenn die drei Amidogruppen in p-Stellung zu der C(OH)-Gruppe sich befinden, die Rosanilinbasen; ihre Reductionsproducte bezeichnet man auch als die Leukaniline. Die letzteren bilden weisse Niederschläge und gehen bei der Oxydation in die Carbinole über:

o,$p_2$-Triaminotriphenylmethan oder o-*Leukanilin*,
und m,$p_2$-Triaminotriphenylmethan oder *Pseudoleukanilin*,
und $p_3$-Triaminotriphenylmethan oder *Paraleukanilin*,

geben durch Oxydation Farbstoffe, und zwar die o-Verbindung einen braunen, die m-Verbindung einen violetten und die p-Verbindung das Pararosanilin (S. 474). Das $p_3$-Triamidotriphenylmethan entsteht auch durch Condensation von p-Amidobenzaldehyd mit Anilin und Chlorzink, sein Trisdiazochlorid $CH(C_6H_4.N_2.Cl)_3$ gibt beim Kochen mit Alkohol: Triphenylmethan.

$p_3$-**Triamino-diphenyl-m-tolylmethan**, *Leukanilin* $(NH_2[4]C_6H_4)_2.CH.C_6H_3[4]NH_2[3]CH_3$ ist die dem Hauptbestandtheil des Rosanilins entsprechende Leukoverbindung, die durch Reduction der entsprechenden Trinitroverbindung und aus den Fuchsinsalzen durch Erhitzen mit Schwefelammonium auf 120° oder mit Zinkstaub und Salzsäure gewonnen wird. Das Diazosulfat wird durch Kochen mit Alkohol in Diphenyl-m-tolylmethan umgewandelt.

II. **Carbinole** entstehen 1. durch Oxydation der Triphenylmethankohlenwasserstoffe, ihrer Nitro- und Amidoverbindungen, und sind synthetisch in mannigfacher Weise darstellbar.

2. Aus Arylmagnesiumhaloïden a) mit aromatischen Carbonsäureestern oder Benzophenonen (B. **35**, 3024; **36**, 406; **37**, 663, 990):

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5COOCH_3+2C_6H_5MgBr \\ C_6H_5COC_6H_5+C_6H_5MgBr \end{array}\right\rangle \longrightarrow (C_6H_5)_3C(OH);$$

b) bei der Einwirkung von $CO_2$, COS, $COCl_2$, $ClCO_2R$ (B. **36**, 1010, 3005, 3087, 3236) neben anderen Producten:

$$3C_6H_5MgBr \xrightarrow{CO_2} (C_6H_5)_3C(OH).$$

3. Aus Triarylessigsäuren (S. 494) durch CO-Abspaltung beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure (B. **37**, 655):

$$(C_6H_5)_2C(C_6H_4CH_3)COOH \xrightarrow{-CO} (C_6H_5)_2C(C_6H_4.CH_3)OH.$$

**Triphenylcarbinol** $(C_6H_5)_3C.OH$, F. 163°, Kp. über 360°. o-, m- und p-**Tolyldiphenylcarbinol** $(C_6H_5)_2(C_6H_4.CH_3)C.OH$, F. 98°, 65° und 74° (B. **37**, 656, 992, 1245).

Die OH-Gruppe des Triphenylcarbinols und seiner Homologen ist sehr reactionsfähig: durch Alkohole wird Triphenylcarbinol sehr leicht verestert: Triphenylcarbinolmethylaether $(C_6H_5)_3COCH_3$, F. 82°, die Aether sind mit Säuren leicht verseifbar. Mit Bisulfiten entstehen Salze der Triphenylmethylsulfosäuren $(C_6H_5)_3C.SO_3Na$, mit Anilin Triphenylcarbinolanilin (s. u.), während Anilinchlorhydrat p-Amidotetraphenylmethan (S. 490) liefert, und mit Phenol und Anisol in analoger Weise Tetraphenylmethanderivate sich bilden. Mit Schwefelsäure bilden die Carbinole gefärbte, unbeständige Verbindungen, deren Beständigkeit mit Einführung von $CH_3O$-Gruppen in die Benzolkerne der Carbinole wächst; aber auch mit Pyridin und Chinolin verbindet sich Triphenylcarbinol salzartig (B. **35**, 3013, 4007).

**Triphenylcarbinolchlorid**, *Triphenylchlormethan* $(C_6H_5)_3CCl$, F. 111°; der Chlor ist in dieser Substanz sehr locker gebunden, ähnlich wie in Säurechloriden. Es entsteht aus dem Carbinol durch Behandlung mit Salzsäure in Eisessig, mit $PCl_5$ oder mit Acetylchlorid (B. **36**, 384, 3924), synthetisch wird es aus Benzol und $CCl_4$ mit Aluminiumchlorid gewonnen (vgl. C. **1902** I, **463**). Beim Kochen mit Wasser wird es glatt in Triphenylcarbinol übergeführt; durch Umsetzung mit Silberacetat entsteht Triphenylcarbinolacetat $(C_6H_5)_3CO-COCH_3$, F. 88° (B. **36**, 3926). Mit Metallchloriden wie $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$ liefert es gefärbte Doppelverbindungen (B. **34**, 2398).

Lässt man auf die Benzollösung des Triphenylcarbinolchlorids unter Luftabschluss Zink einwirken, so bildet sich ein sehr reactionsfähiger Kohlenwasserstoff der Formel $C_{19}H_{15}$, der entweder als das freie Radical **Triphenylmethyl** $(C_6H_5)_3C$ (Gomberg) oder vielleicht als ein dimoleculares, chinon-

artiges Product der Formel $(C_6H_5)_2C:C_6H_4\overset{H\ H}{\diagup\!\!-\!\!\diagdown}C_6H_4:C(C_6H_5)_2$ (vgl. Methylenchinone S. 273 u. B. **36**, 320) zu betrachten ist. Mit Benzol, Aether und Essigester bildet dieser Kohlenwasserstoff krystallinische, leicht dissociirbare Verbindungen, aus Aceton und Ameisenester kann er unverändert umkrystallisirt werden; er absorbirt in Lösung den Luftsauerstoff unter Bildung eines Peroxyds $[(C_6H_5)_3C]_2O_2$, F. 185°, welches beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure Triphenylcarbinol gibt. Ebenso wirken Halogene energisch auf das Triphenylmethyl, mit Jod entsteht: **Triphenylmethyljodid**, *Triphenylcarbinoljodid* $(C_6H_5)_3CJ$, F. 132°, dessen Lösungen mit Luftsauerstoff unter Jodausscheidung ebenfalls das Triphenylmethylperoxyd liefern (B. **35**, 1836). Durch Salzsäure wird Triphenylmethyl in Hexaphenylaethan (S. 508) umgewandelt (B. **34**, 2726; **35**, 1822; **36**, 376, 3927; **37**, 2033).

Durch Erhitzen über 280° wird Triphenylcarbinolchlorid zu Diphenylenphenylmethan $(C_6H_4)_2CHC_6H_5$ condensirt.

**Triphenylcarbinolbromid**, *Triphenylbrommethan* $(C_6H_5)_3CBr$, F. 152°, entsteht aus Triphenylmethan in $CS_2$ mit Brom im Sonnenlicht (A. **227**, 110). Ueber 200° zerfällt es wie das Chlorid. Mit Cyankalium setzt es sich zu Triphenylacetonitril (S. 494) um.

**Triphenylcarbinolamin**, *Triphenylmethylamin* $(C_6H_5)_3C.NH_2$, F. 103°, wird durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Benzollösung von Triphenylcarbinolbromid, -chlorid oder -jodid bereitet (B. **17**, 442, 741; **35**, 1827). **Triphenylcarbinolanilin** $(C_6H_5)_3C.NHC_6H_5$, F. 144°, entsteht auch aus Triphenylcarbinol durch Erwärmen mit Anilin in Eisessig (B. **17**, 703, 746; **35**, 3016). Als Abkömmling des Triphenylcarbinolamins kann man das sog. **Diphenylbenzylsultam** $C_6H_4\begin{cases}[1]C(C_6H_5)_2\\ [2]SO_2\end{cases}\!\!>NH$, F. 210°, betrachten, welches neben Phenylbenzalsultim (S. 461) bei der Condensation von Pseudosaccharinchlorid mit Benzol und $Al_2Cl_6$ entsteht (B. **29**, 2296).

**Triphenylmethanhydrazobenzol** $(C_6H_5)_3CNHNHC_6H_5$, F. 137°, aus Triphenylcarbinol-chlorid oder -bromid mit Phenylhydrazin, wird durch salpetrige Säure zu **Triphenylmethanazobenzol** $(C_6H_5)_3CN:NC_6H_5$, F. 114°, oxydirt (B. **36**, 1088).

m- und p-**Nitrotriphenylcarbinol** $(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_4NO_2$, F. 75° und 98°; die p-Verbindung wird in reinem Zustande aus ihrem Chlorid, dem Condensationsproduct von p-Nitrobenzophenonchlorid mit Benzol und $Al_2Cl_6$ gewonnen (B. **21**, 190; **37**, 604).

$p_3$-**Trinitrotriphenylcarbinol** $(NO_2[4]C_6H_4)_3.C.OH$, F. 171°, entsteht aus $p_3$-Trinitrotriphenylmethan mit Chromsäure in Eisessig. Durch Reduction geht es in p-Rosanilin über.

**Aminotriphenylcarbinole.** Von diesen Verbindungen beanspruchen das $p_2$-Diaminotriphenylcarbinol und die $p_3$-Triaminocarbinole eine besondere Bedeutung. Das $p_2$-Tetramethyldiaminotriphenylcarbinol ist die Malachitgrünbasis, das $p_3$-Triaminotriphenylcarbinol die p-Rosanilinbasis. Die freien Aminocarbinole selbst sind farblos. Beim Erwärmen mit Säuren entstehen

unter Abspaltung von Wasser Farbsalze, die sich auch unmittelbar bei der Oxydation der Salze der Leukoverbindungen bilden und in diese letzteren durch Reduction übergehen. So gibt das p-Leukanilinchlorhydrat bei der Oxydation p-Rosanilinchlorid, aus dem Basen das farblose $p_3$-Triaminotriphenylcarbinol abscheiden, mit Salzsäure geht letzteres wieder in p-Rosanilinchlorid über:

$$\begin{matrix} NH_2[1]C_6H_4 \\ NH_2[4]C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} C_6H_4[4]NH_2HCl \\ H \end{matrix} \underset{O}{\overset{2H}{\leftrightarrows}} \begin{matrix} NH_2[4]C_6H_4 \\ NH_2[4]C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C:C_6H_4:NH_2Cl \underset{KOH}{\overset{HCl}{\leftrightarrows}} \begin{matrix} NH_2C_6H_4 \\ NH_2C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ OH \end{matrix}$$

Bei vorsichtiger Umsetzung der Farbstoffsalze mit Natronlauge entstehen in erster Phase die mehr oder weniger unbeständigen *Methylenchinonimid*-Basen $Ar_2C:C_6H_4:NR$ oder $Ar_2C:C_6H_4:NR_2OH$ (vgl. Methylenchinone S. 273), welche in zweiter Phase durch Wasseranlagerung oder Umlagerung in die Aminocarbinole übergehen. — Diese auch bei den einfachsten p-Aminocarbinolen eintretenden Reactionen wiederholen sich bei den p-Oxytriphenylcarbinolen in ähnlicher Weise (vgl. S. 480, 486) Hiernach kann man das *Diphenylchinomethan* (S. 480) als Grundsubstanz der Farbstoffe der Triphenylmethanreihe betrachten, welches demgemäss mit Beziehung auf den wichtigsten Farbstoff der Reihe als Fuchson bezeichnet wird (B. **37**, 2848):

| | | |
|---|---|---|
| $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:O$ | $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:NH$ | $(NH_2.C_6H_4)_2C:C_6H_4:NH$ |
| Fuchson | [Fuchsonimid] | Diaminofuchsonimid. |

p-**Aminotriphenylcarbinol** $HO.C(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2$ aus seinem Acetylderivat, das durch Oxydation von Acetamidotriphenylmethan (S. 468) mit $PbO_2$ entsteht, bildet mit HCl zunächst die schwach bez. nicht gefärbten Salze $HO.C(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2.HCl$ und $ClC(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2.HCl$, welche beim Erhitzen unter Abspaltung von $H_2O$ bez. HCl in die stark gefärbten Salze der sauerstofffreien Base übergehen; letztere, das Anhydro-p-amidotriphenylcarbinol (*Fuchsonimid* s. o.), ist in freiem Zustande dimolecular $[(C_6H_5)_2C:C_6H_4:NH]_2$ und farblos; ihre Salze werden auch aus dem Condensationsproducte von p-Amidobenzophenon mit Phenylmagnesiumbromid gewonnen (B. **37**, 597).

p-**Anilinotriphenylcarbinol**, farblos, entsteht durch Wasseraufnahme aus der Anhydrobase, dem **Diphenylmethylenchinonphenylimid**, *Fuchsonanil* (s. o.) $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:NC_6H_5$, rothe Prismen, F. 133—138°; zur Darstellung des letzteren erhitzt man Diphenyl-p-anisylcarbinolanilid $(C_6H_5)_2C(NHC_6H_5)C_6H_4OCH_3$ mit org. Säuren (Benzoësäure) (B. **37**, 608).

p-**Dimethylaminotriphenylcarbinol** $(CH_3)_2N.C_6H_4C(OH)(C_6H_5)_2$, F. 93°, aus p-Dimethylaminophenylmagnesiumbromid mit Benzophenon oder Benzophenonchlorid, Dimethylanilin und $ZnCl_2$ (B. **36**, 4296; **37**, 2857).

m-**Aminotriphenylcarbinol**, F. 155° (B. **21**, 190).

$p_2$-**Diaminotriphenylcarbinol** $(NH_2C_6H_4)_2C(OH)C_6H_5$, farblose Krystalle, wird am besten durch Oxydation des Diacetdiaminotriphenylmethans (S. 468) durch Oxydation mit $MnO_2$, Verseifung und Reinigung über den Methylaether, F. 161—163°, gewonnen; es geht beim Erhitzen durch $H_2O$-Abspaltung in die unbeständige Methylenchinonimidbase (*Aminofuchsonimid*) über, deren Salze violettrothe, dem Fuchsin ähnliche Farbstoffe sind (B. **37**, 2859).

$p_2$-**Dimethyldiaminotriphenylcarbinol** $(CH_3NH.C_6H_4)_2C(OH)C_6H_5$, F. 95°, wird durch Verseifung des cyanirten Carbinols $[CH_3N(CN)C_6H_4]_2C(OH)C_6H_5$ gewonnen, das aus dem entsprechenden Triphenylmethanderivat (S. 469) durch Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung entsteht (B. **37**, 641).

$p_2$-**Tetramethyldiaminotriphenylcarbinol** $C_6H_5.C(OH)[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$, F. 132⁰, farblose Krystalle aus Benzol, entsteht aus den Salzen der entsprechenden chinoïden Ammoniumbase, den *Malachitgrünen*, durch Fällen mit Alkalien und durch Oxydation einer alkoholischen Lösung des $p_2$-Tetramethyldiamidotriphenylmethans mit Chloranil (A. **206**, 130), sowie auch aus p-Dimethylamidophenylmagnesiumbromid mit Benzoësäureester (B. **36**, 4296).

Methylaether $C_6H_5C(OCH_3)[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, F. 151⁰ (B. **33**, 3356; **37**, 2867). Jodmethylat $C_6H_5C(OCH_3)[C_6H_4N(CH_3)_3J]_2+2H_2O$ wird durch Erhitzen von $p_2$-Diamidotriphenylcarbinol und von $p_2$-Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol mit Jodmethyl und Methylalkohol erhalten.

Versetzt man das $p_2$-Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol mit Säuren, so löst es sich in der Kälte fast farblos auf; bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen färbt sich die Lösung grün unter Bildung der grünen Salze der chinoïden Ammoniumbase: der *Malachitgrüne* (B. **12**, 2348; **33**, 298).

**Malachitgrün**, *Bittermandelölgrün* $C_6H_5C\begin{matrix}\diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl\end{matrix}$

entsteht durch Einwirkung von Chlorzink auf ein Gemisch von Benzotrichlorid und Dimethylanilin oder auf ein Gemisch von Benzoylchlorid und Dimethylanilin (A. **206**, 137).

In der Technik verfährt man so, dass man zunächst das Leukomalachitgrün bereitet und dessen Chlorhydrat mit Bleisuperoxyd oxydirt. Während Benzoësäure sich mit Dimethylanilin nicht condensiren lässt, erhält man aus ortho-methylirten Benzoësäuren mit tert. Anilinen glatt dem Malachitgrün entsprechende grüne Farbstoffe (C. 1899 I, 1089).

In den Handel kommt das durch seine Farbstärke ausgezeichnete Malachitgrün meist als Chlorzinkdoppelsalz $(C_{23}H_{25}N_2Cl)_3.2ZnCl_2+2H_2O$ oder Oxalat $(C_{23}H_{25}N_2)_2 3C_2O_4H_2$.

Geschichte. Das Malachitgrün oder Bittermandelölgrün wurde 1877 von O. Fischer durch Oxydation von $p_2$-Tetramethyldiamidotriphenylmethan erhalten. Letztere Verbindung hatte er durch Condensation von Benzaldehyd mit Dimethylanilin gewonnen. 1878 lehrte Döbner die Bildung des Malachitgrüns aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin kennen.

**Brillantgrün**, *Solidgrün*, *Neu-Victoriagrün* ist die aus Diaethylanilin und Benzaldehyd bereitete, dem Malachitgrün entsprechende Tetraaethylverbindung (B. **14**, 2521). Die Farbe ist gelbsichtiger als Malachitgrün.

**Säuregrün** wird der aus Benzaldehyd und Benzylaethylanilin durch Condensation, Oxydation und Sulfurirung erhaltene Farbstoff genannt; die Sulfogruppen stehen im Benzylrest (B. **22**, 588).

**Nitromalachitgrüne** wurden von o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin ausgehend erhalten (B. **15**, 682). o-**Aminomalachitgrün** färbt blau; die Farbbase entsteht aus dem Urethan des o-Aminoleukomalachitgrüns $CO_2C_2H_5.NH[2]C_6H_4CH[C_6H_4{:}N(CH_3)_2]_2$ durch Oxydation und Verseifung (B. **36**, 2776).

**Triaminotriphenylcarbinole.** Das $p_3$-*Triamidotriphenylcarbinol*, das $p_3$-*Triamidodiphenyl*-m-*tolylcarbinol* und die methylirten, aethylirten, benzylirten und phenylirten Abkömmlinge derselben sind für die Theerfarbentechnik von hervorragender Bedeutung. Ihre Salze mit einem Aequivalent Säure, Salzsäure oder Essigsäure, bilden die Gruppe der sogenannten Rosanilinfarbstoffe im engeren Sinne. Wie das Malachitgrün sind auch die Rosanilinfarbstoffe frei von Carbinolsauerstoff, da die Salzbildung von einer intramolecularen Anhydrid- oder Methylenchinonimidbildung (vgl. S. 472) begleitet ist. Die aus diesen Salzen mit Alkalien abgeschiedenen freien Carbinole sind farblos, röthen sich aber an der Luft. Bei vorsichtiger Behandlung des p-Rosanilins mit Natronlauge erhält man zunächst ein Polymeres der sauerstofffreien Methylenchinonimidbase (des $p_2$-*Diaminofuchsonimids*) in schwach gefärbten Nädelchen; andrerseits entsteht beim Erhitzen des $p_3$-Triamidotriphenylcarbinols im H-Strom auf 200° eine ebenfalls sauerstofffreie Base als rothe amorphe Masse, die mit Säuren das Pararosanilin quantitativ regenerirt (B. **37**, 1183, 2867). Diese Verhältnisse lassen sich durch folgendes Schema wiedergeben:

$$(NH_2C_6H_4)_2C(OH)C_6H_4NH_2 \longleftrightarrow [(NH_2C_6H_4)_2C{:}C_6H_4{:}NH]x \longleftrightarrow (NH_2C_6H_4)_2C.C_6H_4{:}NH_2Cl.$$

**Fuchsin** (C. 1899 II, 961) nennt man den Farbstoff, der durch Oxydation eines Gemisches von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin, sog. *Rothöl* (S. 80), dargestellt wird. Der Hauptbestandtheil des Fuchsins ist das **Rosanilin**, das Chlorhydrat oder Acetat des Anhydro-$p_3$-triamidodiphenyl-m-tolylcarbinols: $C_{20}H_{19}N_3.HCl + 4H_2O$ oder $C_{20}H_{19}N_3.C_2H_4O_2$. Die einsäurigen Salze vereinigen sich mit noch zwei Aequivalent Säure zu gelbbraunen Salzen, die schon durch Wasser in die intensiv gefärbten *einsäurigen* Salze zerlegt werden. Die letzteren, die Farbstoffe, sind in Wasser und Alkohol meist leicht löslich, krystallisiren in metallglänzenden, kantharidenfarbigen Krystallen. Ihre Lösungen sind carmoisinroth gefärbt und färben Wolle und Seide unmittelbar violettroth, pflanzliche Faser, wie Baumwolle, erst mittelst Beizen, z. B. Tannin.

Mit schwefliger Säure verbindet sich Fuchsin zu farbloser, leicht löslicher *fuchsinschwefliger Säure* (Constitution vgl. B. **33**, 289).

Die farblose Lösung der fuchsinschwefligen Säure färbt sich mit Aldehyden roth und dient daher als Reagenz auf letztere.

Als Oxydationsmittel für das *Rothöl* (S. 80) dienten Zinnchlorid (Verguin 1859), Mercuro- und Mercurinitrat, Arsensäure bei 180—200° (Medloc; Nicholson; Girard und de Laire 1860), Nitrobenzol mit wenig

Eisenchlorür oder vanadinsaurem Ammoniak bei 180—190°, wobei die Hälfte des Rothöls als Chlorhydrat zur Anwendung kommt (Coupier 1869, vgl. B. **6**, 25, 423, 1072).

Bei dem *Arsensäureverfahren* gewinnt man das Fuchsin in Form arseniksaurer Salze, die man in das Chlorhydrat oder Acetat umwandelt, und durch Umkrystallisiren von arseniger Säure befreit.

Das *Nitrobenzolverfahren* gibt sofort ein nicht giftiges Fuchsin. Das Nitrobenzol wirkt nur als Oxydationsmittel, ohne sich an der Fuchsinbildung zu betheiligen.

Fuchsin bildet sich weder aus Anilin, noch aus p-Toluidin, noch .aus o-Toluidin allein, auch ein Gemisch von Anilin mit o-Toluidin gibt bei der Oxydation kein Fuchsin. Dagegen liefert nicht nur ein Gemisch von Anilin mit o- und p-Toluidin Fuchsin, sondern auch bei der Oxydation eines Gemisches von Anilin mit p-Toluidin entsteht ein Farbstoff von den Eigenschaften des Fuchsins, das sog. Pararosanilin, das auch in dem aus Anilin, o- und p-Toluidin bereiteten Fuchsin in kleiner Menge vorhanden ist, während der Hauptbestandteil des gewöhnlichen Fuchsins aus dem nächst höheren Homologen des Pararosanilins, dem Rosanilin selbst, besteht (B. **13**, 2204).

Nebenproducte bei der Fuchsinbildung. In der Fuchsinschmelze finden sich neben etwa 34 pct. Fuchsin noch violette und braune Farbstoffe: *Mauvanilin*, *Violanilin*, vielleicht zu den Indulinen (s. d.) gehörige Verbindungen, und andere wenig untersuchte Körper; ferner in geringer Menge ein gelber Acridinfarbstoff, das *Phosphin* oder *Chrysanilin* (s. d.)

Geschichte der Erkenntniss der Constitution des Rosanilins und Pararosanilins: Der erste, der sich mit der wissenschaftlichen Untersuchung des Fuchsins beschäftigte, war A. W. Hofmann. Seine im Anfang der 60er Jahre begonnenen Arbeiten führten ihn zur Aufstellung einer Formel des Fuchsins und der ihm zu Grunde liegenden Farbbase. Er lehrte zahlreiche Abkömmlinge des Fuchsins, vor allem die methylirten und aethylirten violetten Fuchsine kennen. A. W. Hofmann setzte voraus, dass die Stickstoffatome die Radicale im Fuchsinmolecül zusammenhalten. Aber schon 1867 sprach Kekulé von der Möglichkeit, dass die Methylgruppen der zur Bildung des Fuchsinmolecüls nöthigen Toluidinmolecüls den Zusammenhalt vermitteln. 1869 nahm K. Zulkowsky in dem Fuchsin drei Amidogruppen an und sah in ihm den Abkömmling eines Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{14}$. Gestützt auf Versuche von Wanklyn, Caro, Graebe, Dale, Schorlemmer u. a., die vor allem den Zusammenhang von Fuchsin mit Rosolsäure feststellten, brach sich allmählich die Ueberzeugung Bahn, dass das Fuchsin sich von einem höheren aromatischen Kohlenwasserstoff ableitet. Den ›Schlussstein zu jener langen Reihe von experimentellen und speculativen Untersuchungen‹ bildete die 1878 bewirkte Umwandlung des durch Oxydation von Anilin und p-Toluidin bereiteten Pararosanilins in Triphenylmethan von E. und O. Fischer. In dem aus dem Hauptbestandtheil des Fuchsins, dem Rosanilin, von ihnen dargestellten Kohlenwasserstoff lehrten sie das Diphenyl-m-tolylmethan kennen.

Triphenylmethan (4) entsteht durch die Zersetzung des Tridiazosulfates von Paraleukanilin — in dem Schema ist der Einfachheit halber die Formel des Tridiazochlorides (3) von Paraleukanilin (2) gegeben — mit Alkohol. Behandelt man Triphenylmethan mit concentrirter Salpetersäure, so geht es in $p_3$-Trinitrotriphenylmethan (5) über, das durch Reduction in $p_3$-Triamidotriphenylmethan oder Paraleukanilin (2), durch Oxydation in $p_3$-Trinitrotriphenylcarbinol (6) umgewandelt wird. Oxydirt man Paraleukanilin mit Arsensäure oder reducirt

man $p_3$-Trinitrotriphenylcarbinol mit Essigsäure und Zinkstaub, so entsteht Pararosanilin (1). Diese Reihe von Reactionen, die auch vom Rosanilin selbst ausgehend durchgeführt wurden (A. **194**, 242), veranschaulicht das folgende Schema:

| (1) | | (2) | | (3) |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| $C{\begin{cases}C_6H_4[4]NH_2\\C_6H_4[4]NH_2\\C_6H_4[4]{:}NH_2Cl\end{cases}}$ | $\xrightarrow[2HCl]{2H}$ | $CH{\begin{cases}C_6H_4[4]NH_2HCl\\C_6H_4[4]NH_2HCl\\C_6H_4[4]NH_2HCl\end{cases}}$ | $\longrightarrow$ | $CH{\begin{cases}C_6H_4[4]N_2.Cl\\C_6H_4[4]N_2.Cl\\C_6H_4[4]N_2.Cl\end{cases}}$ |
| ↑ | | ↑ | | ↓ |
| (6) | | (5) | | (4) |
| $C(OH){\begin{cases}C_6H_4[4]NO_2\\C_6H_4[4]NO_2\\C_6H_4[4]NO_2\end{cases}}$ | $\longleftarrow$ | $CH{\begin{cases}C_6H_4[4]NO_2\\C_6H_4[4]NO_2\\C_6H_4[4]NO_2\end{cases}}$ | $\longleftarrow$ | $CH{\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}}$ |

**Pararosanilin** entsteht durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und p-Toluidin nach dem Arsensäure- oder dem Nitrobenzolverfahren (S. 475). Man hat sich den Verlauf der Reaction wohl so vorzustellen, dass ein Molecül p-Toluidin zu p-Amidobenzaldehyd oxydirt wird, letzterer sich mit zwei Molecülen Anilin zu Paraleukanilin oder $p_3$-Triamidotriphenylmethan (S. 469) condensirt, aus dem sich schliesslich durch Oxydation das Pararosanilin bildet.

Im Kleinen führt man die Oxydation von Anilin und p-Toluidin zu Pararosanilin zweckmässig mit Quecksilberchlorid aus (B. **24**, 3552). Bemerkenswerth ist die Bildung von Pararosanilin beim Erhitzen von Anilin mit $CCl_4$ auf 230°, wobei $CCl_4$ das bindende Kohlenstoffatom liefert. Ebenso ensteht mit $CHJ_3$ das Jodhydrat des Pararosanilins.

Pararosanilin entsteht ferner durch Reduction von $p_3$-Trinitrotriphenylcarbinol (s. o.), durch Erhitzen von $p_3$-Nitrodiamidotriphenylmethan mit Eisenchlorür (B. **15**, 678); auch durch Reduction von p-Nitrodiamidotriphenylmethan mit Zinkstaub in verdünnter salzsaurer Lösung wird Triamidotriphenylcarbinol gebildet, indem das zunächst entstehende Diamidodiphenylmethanphenylhydroxylamin $(C_6H_4NH_2)_2CH.C_6H_4.NHOH$ sich umlagert (B. **29**, R. 32; vgl. auch Einwirkung von NaOH auf Nitrodiamidotriphenylmethan C. 1897 II, 416); ferner entsteht es aus Formaldehyd, Anilin und Phenylhydroxylamin (C. 1897, II. 1064), sowie schliesslich durch Erhitzen von p-Diamidodiphenylmethan mit Anilin und einem Oxydationsmittel (B. **25**, 302), durch Erhitzen von p-Nitrobenzalchlorid mit Anilin (B. **18**, 997), durch Erhitzen von Aurin mit wässerigem Ammoniak auf 120° (B. **10**, 1016, 1123).

Mit salpetriger Säure behandelt geht es in Aurin über. Zersetzt man das Diazochlorid des Pararosanilins mit fein vertheiltem Kupfer, so erhält man Triphenylcarbinol (S. 470) (B. **26**, 2225). Durch conc. Jodwasserstoffsäure wird das Pararosanilin bei 180—200° in Anilin und p-Toluidin gespalten. Beweisend für die p-Stellung von zwei Amidogruppen ist die Umwandlung von p-Rosanilin beim Kochen mit Salzsäure in $p_2$-Diamidobenzophenon, das auch aus dem Condensationsproduct von Benzaldehyd mit Anilin, dem p-Diamidotriphenylmethan (S. 468) entsteht. Das Paraleukanilin, das Reductionsproduct von Pararosanilin, entsteht auch durch Reduction von $p_3$-Nitrodiamidotriphenylmethan. Die p-Stellung der drei Gruppen in der letzteren Verbindung geht daraus hervor, dass sie durch dieselbe Condensationsreaction aus p-Nitrobenz-

aldehyd und Anilin entsteht, durch die aus Benzaldehyd und Anilin p-Diamidotriphenylmethan erhalten wird.

Die Rosanilinsalze färben mit etwas blauerem Ton als die Pararosanilinsalze (B. **15**, 680).

Homologe Rosaniline wurden bereitet durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und as-Metaxylidin u. a. m. (B. **15**, 1453), durch Condensation von p-Nitrobenzaldehyd mit o-Toluidin, Reduction und Oxydation des Condensationsproductes (B. **15**, 679) und durch Condensation von p-Nitrodimethylamidobenzhydrol mit m-Toluidin u. s. w. (B. **24**, 553).

**Rosanilinsulfosäure,** *Säurefuchsin, Fuchsin S.* entsteht durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure bei 120⁰ auf Rosanilin.

**Alkylirte Pararosaniline.** Durch Einführung von Methylresten in die Amidogruppen des Pararosanilins erhält man violette Farbstoffe: Methylviolett. Mit der Zahl der Methyle nimmt das Violett einen tiefer blauen Ton an. Man gewinnt diese Farbstoffe auch durch Oxydation von Dimethylanilin. Durch Erhitzen mit Schwefelammonium auf $120^0$ werden die Methylviolette zu den Leukoverbindungen reducirt. Durch Kochen mit Salzsäure werden sie gespalten in Dimethylanilin und methylirte p-Diamidobenzophenone (B. **19**, 108).

**Hexamethylpararosanilin,** *Krystallviolett* $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2.C=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl$ zeichnet sich vor den niederen Homologen durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Es bildet einen der Hauptbestandtheile des Methylviolett (s. u.). Es wird 1. durch Condensation aus $p_2$-Tetramethyldiamidobenzophenon (S. 463) und Dimethylanilinchlorhydrat mit wasserentziehenden Mitteln erhalten:

$$CO[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2 + C_6H_5N(CH_3)_2.HCl = C_{19}H_{12}N_3(CH_3)_6Cl + H_2O.$$

2. Aus Dimethylanilin mit $COCl_2$ und $Al_2Cl_6$ oder $ZnCl_2$ (B. **18**, 767; R. 7). In dieser Reaction kann das Phosgen durch Ameisensäure, Ameisensäureester, Chlorkohlensäureester, Perchlormethylmercaptan (Bd. I) u. a. m. ersetzt werden (B. **19**, 109). 3. Durch gemeinschaftliche Oxydation von $p_2$-Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit Dimethylanilin. 4. Durch Erhitzen seines Chlor- oder Jodmethylates auf 110—120⁰. 5. Durch Oxydation seiner Leukobase.

**$p_3$-Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol,** *Krystallviolettleukohydrat* $C(OH)[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_3$, F. 195⁰, entsteht auch durch Condensation von p-Dimethylphenylmagnesiumbromid mit $p_2$-Tetramethyldiamidobenzophenon (B. **36**, 4297). Tribromhydrat s. B. **33**, 753.

**$p_3$-Hexamethyltriamidotriphenylmethan,** *Leukokrystallviolett* $CH[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_3$, F. 173⁰, entsteht durch Reduction von Krystallviolett, durch Condensation von Orthoameisenester und Dimethylanilin mit $ZnCl_2$, durch Condensation von $p_2$-Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Dimethylanilin, sowie durch Condensation von Blausäuresesquichlorhydrat mit Dimethylanilin, wobei Tetramethyldiamidobenzhydrylamin (vgl. S. 458) als Zwischenproduct auftreten dürfte (C. **1900** I, 239).

**Methylviolett** ist ein Gemenge von Hexamethylpararosanilin mit niedrigeren Methylirungsstufen (B. **19**, 107). Es entsteht durch

Oxydation von Dimethylanilin für sich allein oder gemischt mit Monomethylanilin, durch Jod oder Chloranil, Kupfersulfat oder Kupferchlorid. Wendet man Kupferchlorid an, so ist ein Zusatz von Essigsäure oder von Phenol zweckmässig.

**Pentamethylviolett** $C_{19}H_{12}N_3(CH_3)_5HCl$ entsteht durch Oxydation des $p_3$-**Pentamethyltriamidotriphenylmethans** $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CH.C_6H_4[4]NH.CH_3$, F. 116°, das man aus dem Reductionsproduct des käuflichen Methylvioletts, einem Gemenge von Penta- und Hexamethylviolett, mittelst der Acetylverbindung gewinnen kann. Die letztere gibt bei der Oxydation einen *grünen* Farbstoff (B. **16**, 2906).

**Tetramethylviolett** entsteht durch Oxydation des $p_3$-**Amidotetramethyldiamidotriphenylmethans**, $NH_2[4]C_6H_4CH[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$, F. 152°, das man durch Reduction von p-Nitrobittermandelölgrün (S. 473) erhält, und dessen Acetylverbindung wie die Acetylverbindung des Pentamethylparaleukanilins (s. o.) bei der Oxydation einen *grünen* Farbstoff gibt.

**Methylgrün**, *Chlormethylat des Hexamethylpararosanilinchlorids* $Cl(CH_3)_3N[4]C_6H_4C{<}^{C_6H_4[4]N(CH_3)_2}_{C_6H_4[4]=N(CH_3)_2Cl}$ entsteht durch Einwirkung von Chlormethyl auf eine 40° warme alkoholische Lösung von Methylviolett unter schrittweisem Zusatz von Natronlauge.

**Alkylirte Rosaniline.** Erhitzt man Rosanilin mit Jodmethyl, Chlormethyl, Jodaethyl oder Chloraethyl und Methyl- oder Aethylalkohol, so werden drei Amidwasserstoffe durch Methyl- oder Aethylradicale vertreten. Die Methylbase bildet violettrothe, die Aethylbase rein violette Salze: *Hofmanns Violett, Dahlia,* die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind.

Die violetten Farbstoffe geben durch Aufnahme einer weiteren Methyl- oder Aethylgruppe tetraalkylirte Rosanilinjodide, die noch ein Molecül Jodmethyl oder Jodaethyl addiren und damit die **Jodgrüne** bilden, z. B. Jodmethylat des Tetramethylrosanilinjodides $C_{20}H_{16}(CH_3)_4N_3J.CH_3J + H_2O$, das durch das Methylgrün aus der Farbentechnik verdrängt wurde (vgl. B. **28**, 1008).

Ein anderer grüner Rosanilinfarbstoff, das sog. **Aldehydgrün** (Usèbe, J. pr. Ch. **92**, 337), wurde durch Erhitzen von Rosanilin mit Aldehyd und Schwefelsäure und weitere Einwirkung von unterschwefligsaurem Natron gewonnen. Nach neueren Anschauungen ist dabei die eine Anilingruppe zur Bildung eines *Chinaldin*kerns verwendet worden, während die beiden anderen zur Bildung von Aldolanilinresten (vgl. S. 85) Veranlassung gegeben haben, welche letzteren dann noch Schwefel addiren (vgl. B. **24**, 1700; **29**, 60).

**Phenylirte Pararosaniline.** In ähnlicher Weise wie aus Dimethylanilin mittelst $COCl_2$ etc. Methylviolett, wird aus Diphenylamin durch Erhitzen mit Chlorkohlenstoff $C_2Cl_6$ oder Oxalsäure auf 120° das sog. **Diphenylaminblau** gewonnen, das auch aus Pararosanilin und Anilin entsteht (B. **23**, 1964). Durch Erhitzen von Trianisylcarbinol (S. 482) mit Anilin und Benzoësäure erhält man das Benzoat der reinen Farbbase; letztere das sog. **Dianilinofuchsonanil** $(C_6H_5NH.C_6H_4)_2C:C_6H_4:NC_6H_5$ (vgl. S. 472), schwarzes Krystallpulver, F. 238°, gibt durch Wasseraufnahme das farblose $p_3$-**Trianilinotriphenylcarbinol**, durch

Reduction **Trianilinotriphenylmethan** (B. **37**, 2870). Gegenwärtig finden nur noch die Natriumsalze der Mono- und Disulfosäure des Diphenylaminblaus als *Alkaliblau* und *Wasserblau* (Baumwollenblau) in der Färberei Anwendung.

Aus Diphenylmethylamin $(C_6H_5)_2N.CH_3$ entsteht mittelst Perchlorkohlensäuremethylester $Cl.CO_2.CCl_3$ **Trimethyl-triphenylpararosanilin** $C(OH)[C_6H_4N(CH_3)C_6H_5]_3$ (B. **19**, 278). Ebenso entsteht aus Triphenylamin mit $COCl_2$ das HCl-Salz des **Hexaphenyl-pararosanilins** $C(OH)[C_6H_4.N(C_6H_5)_2]_3$ (B. **19**, R. 758). Durch Erhitzen von Carbazol oder Diphenylenimid (s. d.) mit Oxalsäure entsteht das dem Triphenylaminderivate analoge **Tricarbazolcarbinol** $C(OH)(C_{12}H_7NH)_3$ (B. **20**, 1904).

**Phenylirte Rosaniline** werden durch Erhitzen von Rosanilinchlorhydrat mit Anilin oder Toluidinen, oder der freien Base mit Anilin und etwas Benzoësäure gewonnen. Das HCl-Salz des **Triphenylrosanilins** $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3HCl$ kam im Handel als *Anilinblau* (Spiritusblau) vor, als ein bläulich-braunes, kupferglänzendes Krystallpulver, das in Alkohol, nicht aber in Wasser löslich ist. Um es wasserlöslich zu machen, stellt man Sulfosalze dar, die nach dem Grade der Sulfurirung verschiedene blaue Farbentöne zeigen: *lösliches Blau*. Gegenwärtig ist es durch Diphenylaminblau und andere Farbstoffe verdrängt. Durch trockene Destillation von Triphenylrosanilin entsteht Diphenylamin (S. 85).

Durch Ueberführung des Rosanilins mittelst der Tridiazoverbindung in das **Trihydrazin**derivat entsteht das sog. *Roshydrazin* $(C_6H_4NH.NH_2)_2C(OH)C_6H_3(CH_3)NHNH_2$, aus welchem durch Condensation mit Aldehyden und Ketonen rothe und blaue Farbstoffe entstehen (B. **20**, 1557).

III. **Phenolderivate der Triphenylmethane.** Die Phenolderivate der Triphenylmethane entstehen 1. aus den entsprechenden Amidoverbindungen mittelst der Diazoverbindungen, 2. durch ähnliche Condensationen wie die Amidoverbindungen, wenn man an Stelle der Aniline: Phenole verwendet, 3. durch Reduction der Phenolcarbinole, in die sie durch Oxydation umgewandelt werden.

Monoxytriphenylmethane. o-**Oxytriphenylmethan,** o-*Diphenylkresol* $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4[2]OH$, F. 118°, aus o-Amidotriphenylmethan (A. **241**, 367). p-**Oxytriphenylmethan**, F. 110°, und o-**Kresyldiphenylmethan** $(C_6H_5)_2CH\,C_6H_3[3]CH_3[4]OH$, F. 100°, aus den Carbinolen oder aus Benzhydrol mit Phenol bez. o-Kresol und $SnCl_4$ (B. **35**, 3137; **36**, 3561). Durch Condensation von Salicylaldehyd und Anisaldehyd mit Anilinsulfat oder Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wurden **Oxydiamidotriphenylmethane** erhalten (B. **14**, 2522; **16**, 1307),

Die **Di-** und **Trioxytriphenylmethane** geben bei der Oxydation Di- und Triphenolcarbinole, die meist Farbstoffcharakter besitzen. Man nennt die in zwei Benzolkernen hydroxylirten Carbinole, die dem Malachitgrün entsprechen: Benzeïne, und die zugehörigen Dioxytriphenylmethane: Leukobenzeïne, während man die in drei Benzolkernen hydroxylirten Carbinole als Aurine oder Rosolsäuren und die zugehörigen Trioxytriphenylmethane als Leukaurine und Leukorosolsäuren bezeichnet.

$p_2$-**Dioxytriphenylmethan,** *Leukobenzeïn, Leukobenzaurin* $C_6H_5CH(C_6H_4[4]OH)_2$, F. 161°, entsteht 1. aus $p_2$-Diamidotriphenylmethan (S. 468) (A. **206**, 153).

2. durch Condensation von Benzaldehyd und Phenol mit Schwefelsäure (B. **22**, 1944), 3. durch Reduction von Benzaurin (A. **217**, 230). **Dioxydimethyltriphenylmethan** $C_6H_5CH[C_6H_3(OH)CH_3]_2$, F. 170° (A. **257**, 70). **Phenyldithymolmethan**, F. 166°.

Ueber Condensation von m-Nitrobenzaldehyd mit Phenolen s. B. **24**, R. 562.

**$p_3$-Trioxytriphenylmethan**, *Leukaurin*, [*Triphenylolmethan*] $CH(C_6H_4[4]OH)_3$ entsteht durch Reduction von Aurin, seinem Carbinolanhydrid mit Zinkstaub und Natronlauge oder Essigsäure. Farblose Prismen, die sich an der Luft rot färben (A. **166**; 286; **194**, 136; **202**, 198). Triacetat, F. 138° (B. **11**, 1117). $p_3$-Trianisylmethan $(CH_3O[4]C_6H_4)_3CH$, F. 45—47°, aus Anisaldehyd, Anisol mit Eisessig-Schwefelsäure (B. **35**, 1197).

**Leukorosolsäure** $(HO[4]C_6H_4)_2CH.C_6H_3[4]OH[3]CH_3$ entsteht durch Reduction von Rosolsäure. Triacetat, F. 148° (A. **179**, 198).

IV. **Phenolderivate des Triphenylcarbinols.** Diese Substanzen entstehen durch Oxydation der Oxytriphenylmethane oder ihrer Aether, andrerseits kann man sie nach den direkten, synthetischen, für Triarylcarbinole allgemein gültigen Methoden (vgl. S. 470) darstellen.

Die p-hydroxylirten Triarylcarbinole spalten mehr oder weniger leicht Wasser ab und gehen in Methylenchinone oder Diarylchinonmethane (*Fuchsone* vgl. S. 472) über; aus p-Oxytriphenylcarbinol erhält man durch Erhitzen das Diphenychinomethan, welches als die Stammsubstanz der Farbstoffe der Triphenylmethanreihe betrachtet werden kann:

$$(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_4[4]OH \xrightarrow{-H_2O} (C_6H_5)_2C:C_6H_4:O$$

p-Oxytriphenylcarbinol — Diphenylchinomethan, Fuchson.

A. Monoxytriphenylcarbinole: **p-Oxytriphenylcarbinol**, 2 Modif.: F. 139° und 165°, aus p-Oxytriphenylessigsäure durch CO-Abspaltung mittelst conc. Schwefelsäure, sowie aus dem Methylaether, dem p-*Anisyldiphenylcarbinol*, F. 84°, dem Condensationsproducte von Anissäureester mit Phenylmagnesiumbromid. p-Oxytriphenylcarbinol, sowie auch das p-Methoxytriphenylcarbinolchlorid spalten beim Erhitzen auf 200° $H_2O$ bez. $CH_3Cl$ ab unter Bildung von **Diphenylchinomethan**, *Fuchson*, orangefarbene Krystalle, F. 168°, geht unter Wasseraufnahme leicht wieder in das Carbinol über. Aehnlich entsteht aus **Oxydibromtriphenylcarbinol**: **Diphenyldibromchinomethan**, aus **Diphenyl-o-kresolcarbinol**: **Diphenylmethylchinomethan** (B. **36**, 3558).

B. **Benzeïne** (S. 479) entstehen durch Condensation von Benzotrichlorid mit ein- und mehrwerthigen Phenolen, in denen die p-Stellung zu Hydroxyl nicht substituirt ist, wie in o- und m-Kresol, Resorcin, Brenzcatechin; p-Kresol, Hydrochinon u. a. zeigen die Reaction nicht (B. **23**, R. **340**). Ferner bilden sie sich durch Oxydation ihrer Leukoverbindungen, der entsprechenden Oxytriphenylmethane.

Die Benzeïne sind meist rothe, metallglänzende Körper, die sich beim Kochen in Natriumsulfitlösung lösen und durch Säuren wieder gefällt werden. In Alkalien lösen sie sich zumeist roth oder violett gefärbten Salzen, die schon durch die Kohlensäure der Luft zerlegt werden.

$p_2$-**Dioxytriphenylcarbinol,** *Phenolbenzeïn*, *Benzaurin* $C_6H_5C(OH)(C_6H_4.OH)_2$ entsteht: 1. durch Oxydation von p-Dioxytriphenylmethan, in das es durch Reduction übergeht, 2. durch Condensation von Benzotrichlorid mit Phenol, ähnlich der Bildung der Malachitgrüne (A. **217**, 223). Ziegelrothes Krystallpulver. Es zerfällt beim Schmelzen mit Kali zunächst in Benzol und p-Dioxybenzophenon (S. 464), das weiter in p-Oxybenzoësäure und Phenol zerlegt wird. Diacetat, F. 119°. Dimethylaether, *Phenyl-*$p_2$*-dianisylcarbinol*, F. 77°, aus Phenyldianisylmetham, dem Condensationsproducte von Benzaldehyd und Anisol erhalten, liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Benzaurin (B. **36**, 2791).

$p_2$-**Dioxy-**$m_2$**-dimethyltriphenylcarbinol,** *o-Kresolbenzeïn* $C_6H_5.C(OH).[C_6H_3[3]CH_3[4]OH]_2$, F. 220—225° (A. **257**, 69).

**Resorcinbenzeïn** $C_{38}H_{30}O_9 = \begin{matrix}[(HO)_2C_6H_3]_2C(C_6H_5)\\ [(HO)_2C_6H_3]_2C(C_6H_5)\end{matrix}\!\!>\!O$, entsteht aus dem Einwirkungsproduct von Resorcin auf Benzoltrichlorid mit Wasser (A. **217**, 234) und aus Benzoësäure mit Resorcin durch $ZnCl_2$ (J. pr. Ch. [2] **48**, 387). **Dinitroresorcinbenzeïn** s. B. **26**, 2064.

**Oxyhydrochinonbenzeïn,** *Phenyltrioxyfluoron* $C_6H_5C\!\!<\!\begin{matrix}C_6H_2(OH)_2\\ C_6H_2(OH):O\end{matrix}\!\!>\!O$ wird durch Condensation von Benzaldehyd und Oxyhydrochinon mittelst Schwefelsäure erhalten (B. **37**, 1171).

**Rosamine.** Als Abkömmlinge von Diamidobenzeïnen kann man die Rosamine auffassen, die durch Einwirkung von Monalkyl- und Dialkyl-m-amidophenolen auf Benzotrichlorid entstehen. Während die mit den Phenolen gebildeten Benzeïne nur schwache Farbstoffe sind, deren Alkalisalze schon durch $CO_2$ leicht zerlegt werden, sind die Chlorhydrate der Rosamine rothe und violette Farbstoffe, die mit den *Rhodaminen* (S. 489) grosse Aehnlichkeit zeigen, aber blaustichiger sind und röthere Fluorescenz besitzen (B. **22**, 3001). Sie entstehen auch durch Erhitzen von Resorcinbenzeïn mit Dimethyl- und Diaethylamin.

**Rosaminchlorid** $C_6H_5C\!\!<\!\begin{matrix}C_6H_3\begin{cases}[4]N(CH_3)_2\\ [2]\end{cases}\\ C_6H_3\begin{cases}[2]\\ [4]{=}N(CH_3)_2Cl\end{cases}\end{matrix}\!>\!O$ wird aus Benzotrichlorid und m-Dimethylamidophenol erhalten.

Rothe und blaue Beizenfarbstoffe erhält man durch Condensation von Protocatechualdehyd mit Dialkyl-m-amidophenolen und mit Dialkylanilinen: Protoroth (Leukoverbdg.: $(HO)_2C_6H_3CH[C_6H_3(OH)N(CH)_3]_2$) und Protoblau (Leukoverbdg.: $(HO)_2C_6H_3CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$) (B. **36**, 2913).

C. **Aurine** und **Rosolsäuren** sind die den Rosanilinen entsprechenden Sauerstoffverbindungen. Die freien $p_3$-Trioxytriphenylcarbinole sind nicht bekannt, sondern erleiden, aus ihren Salzen abgeschieden, eine intramoleculare Anhydrid- oder Chinonbildung.

Diese Carbinolanhydride oder Methylenchinone (*Fuchsone* vgl. S. 472) sind gelb gefärbt, ihre Alkalisalze lösen sich mit rother Farbe in Wasser. Sie lassen sich auf der Zeugfaser nur unvollkommen fixiren und finden nur in Form ihrer Lacke in der Papierindustrie Verwendung.

**Aurin, Pararosolsäure,** *gelbes Corallin* $(HO[4]C_6H_4)_2C:C_6H_4[4]:O$ entsteht 1. durch Zersetzen der Pararosanilindiazosalze (S. 476) mit Wasser

(A. **194**, 301), 2. durch Condensation von p-Dioxybenzophenonchlorid mit Phenol (B. **11**, 1350), 3. durch Condensation von Phenol und Ameisensäure mit $ZnCl_2$ (J. pr. Ch. [2] **23**, 549), 4. durch Erhitzen von Phenol (1 Th.) und wasserfreier Oxalsäure (²/₃ Th.) mit Schwefelsäure (¹/₃ Th.) auf 130—150° (A. **202**, 185). Ueber Nebenproducte bei der Darstellung des Aurins nach Bildungsweise 4 und Trennung von denselben s. A. **194**, 123; **196**, 77; B. **28**, R. 743.

Das Aurin löst sich in Alkohol und Eisessig mit gelbrother Farbe, bildet dunkelrothe, metallglänzende Krystalle und zersetzt sich beim Erhitzen über 220°. In Alkalien löst es sich mit fuchsinrother Farbe. Mit Alkalibisulfiten bildet es leicht lösliche farblose Verbindungen, die durch Säuren und durch Alkalien zerlegt werden. Mit Chlorwasserstoff bildet Aurin krystallinische Verbindungen, die durch Wasser zersetzt werden. Durch Reduction geht es in $p_3$-Trioxytriphenylmethan oder Leukaurin (S. 480) über. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° zerfällt es in $p_2$-Dioxybenzophenon und Phenol.

Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 150° wird das Aurin in Pararosanilin umgewandelt; als Zwischenproduct, in dem nur ein oder zwei Hydroxylreste gegen Amidgruppen ausgetauscht sind, entsteht *Paeonin* oder *rothes Corallin*. Ebenso entsteht mit Anilin Triphenylpararosanilin und als Zwischenproduct das *Azulin*. Ueber isomere Acetylaurine s. B. **29**, R. 510.

**$p_3$-Trianisylcarbinol** $(CH_3O[4]C_6H_4)_3COH$, farblose Krystalle, F. 84°, aus $p_3$-Trianisylmethan (S. 480) mit $PbO_2$, seine OH-Gruppe ist noch reactionsfähiger wie die des Triphenylcarbinols (S. 470), es setzt sich sogar mit Blausäure zu Trianisylacetonitril um. $o_3$-, $m_3$- und $o_2p$-Trianisylcarbinol, F. 181°, 119° und 110°, sind aus den Magnesiumverbindungen von o- und m-Jodanisol mit o-, m- und p-Methoxybenzoësäureester dargestellt worden (B. **35**, 3024).

**Rosolsäure**, inneres Anhydrid des $p_3$-*Trioxydiphenyl*-m-*tolylcarbinols* $C_{20}H_{16}O_3$. Man gewinnt die Rosolsäure ähnlich dem Aurin, aus Rosanilin durch Kochen des Diazochlorides mit Wasser (A. **179**, 192), ferner durch Oxydation eines Gemenges von Phenol und Kresol $C_6H_4(CH_3).OH$ mit Arsensäure und Schwefelsäure, wobei der bindende Methankohlenstoff der Methylgruppe des Kresols entstammt. Durch Erwärmen mit Alkohol und Zinkstaub wird die Rosolsäure zu Leukorosolsäure reducirt, aus der sie durch Oxydation erhalten werden kann (B. **26**, 254).

**Trioxyaurin** $C_{19}H_{14}O_6$ entsteht aus Brenzcatechin und Ameisensäure mit $ZnCl_2$ (B. **26**, 255). **Resaurin** $C_{19}H_{14}O_6$, ebenso dargestellt mit Resorcin (J. pr. Ch. [2] **28**, 547). **Orcinaurin** $C_{22}H_{18}O_5$ (J. pr. Ch. [2] **25**, 277; B. **18**, 546).

**Eupittonsäure**, *Eupitton*, *Hexamethoxyaurin* $C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$ entsteht durch Einwirkung von Luft auf eine alkalische Lösung eines Gemenges der Dimethylaether von Pyrogallussäure: $C_6H_3(OH)(OCH_3)_2$ und Methylpyrogallussäure $CH_3.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$. Es ist ein Aurin, das sechs Methoxylgruppen enthält. Es bildet orangegelbe Krystalle, die gegen 200° unter Zersetzung schmelzen. In Alkalien löst es sich mit tiefblauer Farbe zu Salzen, die durch überschüssiges Alkali gefällt werden (B. **12**, 2216). Die Entstehung des blauen Barytsalzes beobachtete Reichenbach 1835 beim Stehen gewisser mit Barytwasser versetzter Fractionen des Buchenholztheerkreosots und nannte es *Pittakall* (von πίττα, Pech, Theer und κάλλος, Schönheit, abgeleitet).

Beim Erhitzen mit Ammoniak bildet die Eupittonsäure, ähnlich wie Aurin, ein *Hexamethoxypararosanilin*.

V. und VI. **Alkohole und Aldehyde des Triphenylmethans** sind

wenige bekannt: **Phenolphtalol** $(HOC_6H_4)_2CHC_6H_4[2]CH_2OH$, F. 190°, wurde aus Phenolphtaleïn (S. 486) mit Natriumamalgam erhalten (A. **202**, 87).

p-**Diphenylmethyl-benzaldehyd** $(C_6H_5)_2CH[4]C_6H_4CHO$, Kp.$_{46}$ 190°—195°, entsteht durch Condensation von Terephtalaldehyd und Benzol mit conc. Schwefelsäure (B. **19**, 2029). Dialdehyde sind durch Condensation von Benzaldehyd, m- und p-Nitrobenzaldehyd mit Vanillin (S. 278) durch Chlorzink dargestellt worden: **Benzaldivanillin** $C_6H_5CH[C_6H_2(OH)(OCH_3)CHO]_2$, F. 222°; m- und p-**Nitrobenzaldivanillin,** F. 266° und 276° u. Z. (B. **36**, 3975).

## VII. Carboxylderivate des Triphenylmethans.

**Triphenylmethancarbonsäuren** entstehen: 1. durch Reduction von Triphenylcarbinolcarbonsäuren und 2. aus ihren Nitrilen, die man durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Cyanbenzalchloride (S. 302) und Benzol darstellt.

**Triphenylmethan-o-carbonsäure,** *Benzolphtalin* (s. Phtaleïne S. 485) $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4[2]CO_2H$, F. 162°, isomer mit Triphenylessigsäure (S. 494) entsteht durch Reduction von Diphenylphtalid (2) (s. u.), dem Lacton der Triphenylcarbinol-o-carbonsäure (A. **202**, 52) und aus seinem Nitril. Sie wird durch Chromsäure zu Diphenylphtalid oxydirt, mit Barythydrat erhitzt in $CO_2$ und Triphenylmethan zerlegt. Schwefelsäure wandelt sie in Phenylanthranol $C_6H_5C{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}C.OH$ um. o-**Cyantriphenylmethan** $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4[2]CN$, F. 89° (B. **24**, 2572; Darstellung s. oben 2.).

$p_2$-**Tetramethyldiamidotriphenylmethan-o-carbonsäure** $[(CH_3)_2N[4]C_6H_4]_2.CH.C_6H_4[2]CO_2H$, F. 200°, aus Tetramethyldiamidodiphenylphtalid (S. 484) (A. **206**, 101).

**Triphenylmethan-p-carbonsäure,** F. 161°, entsteht auch aus p-Carboxytriphenylessigsäure durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (B. **37**, 662). Nitril, F. 91° (B. **26**, 3079). **Methyltriphenylmethancarbonsäuren** s. B. **16**, 2364; **19**, 3064; A. **234**, 242.

Oxytriphenylmethancarbonsäuren entstehen durch Reduction der Oxytriphenylcarbinolcarbonsäuren. Aus den Lactonen der entsprechenden Oxytriphenylcarbinol-o-carbonsäuren (S. 485) wurden p-**Oxytriphenylmethan-o-carbonsäure** ${HO[4]C_6H_4 \atop C_6H_5}{>}CH.C_6H_4[2]CO_2H$, F. 210° (B. **18**, 1616) und $p_2$-**Dioxytriphenylmethan-o-carbonsäure,** *Phtalin* $[HO[4]C_6H_4]_2CH[C_6H_4[2]CO_2H$, F. 225° (A. **202**, 36, 153) erhalten. Mit conc. Schwefelsäure behandelt gehen sie in die entsprechenden Oxyphenylanthranole (s. d.) über.

**Hydrofluoransäure** $C_6H_4\left\{{[1]CH{<}{C_6H_4[2] \atop C_6H_4[2]}\}O, \atop [2]CO_2H}\right.$ F. 226—228°, entsteht durch Reduction von Fluoran und Tribromfluoran (S. 487). Durch Destillation über Kalk geht die Hydrofluoransäure in *Xanthon* (s. d.) und Benzol, durch Destillation über Baryt oder Natronkalk in Diphenylenphenylmethan (s. d.) über (B. **25**, 3586).

**Fluorescin,** $p_2$-**Dioxyhydrofluorancarbonsäure,** Reductionsproduct von Fluoresceïn (S. 487).

## 8. Carboxylderivate des Triphenylcarbinols, Phtalide.

Von diesen Verbindungen sind die o-Carboxylderivate besonders bemerkenswerth. Sie sind in freiem Zustand nicht existenzfähig, sondern spalten Wasser ab unter Bildung von Lactonen, die man als diphenylirte Phtalide (vgl. S. 298, 465) auffassen kann.

**Diphenylphtalid**, *Triphenylcarbinol-o-carbonsäurelacton* $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}(C_6H_5)_2 \\ [2]COO\end{cases}$, F. 115°, entsteht 1. durch Oxydation von Triphenylmethan-o-carbonsäure, 2. in kleiner Menge aus Phtalylchlorid mit Quecksilberdiphenyl, 3. aus Phtalylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid. Die dritte Bildungsweise dient zur Darstellung des Diphenylphtalids, das man anfangs für o-Phtalophenon (S. 466) hielt, bis in ihm ein Lacton, der Grundkörper der Phtaleïne, erkannt wurde.

Bei der dritten Bildungsweise des Diphenylphtalids kann man das Phtalylchlorid auch durch Phtalsäureanhydrid ersetzen, wodurch zunächst o-Benzoylbenzoësäure entsteht, die bei weiterer Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid in Diphenylphtalid übergeht. Besser als die freie o-Benzoylbenzoësäure ist ihre Acetylverbindung zur Diphenylphtalidbildung geeignet (S. 466) (B. **14**, 1865).

Kocht man Diphenylphtalid mit Alkalien, so geht es in Salze der Triphenylcarbinol-o-carbonsäure über, aus deren Lösung durch Säuren wieder das Diphenylphtalid abgeschieden wird. Durch Zinkstaub wird die Triphenylcarbinol-o-carbonsäure in alkalischer Lösung zu Triphenylmethan-o-carbonsäure reducirt.

Anilid $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}(C_6H_5)_2 \\ [2]CO.NC_6H_5\end{cases}$, F. 189°, und Hydrazid $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}(C_6H_5)_2 \\ [2]CON_2HC_6H_5\end{cases}$, F. 230°, entstehen beim Kochen von Diphenylphtalid mit Anilinchlorhydrat (B. **27**, 2793) und mit Phenylhydrazin (B. **26**, 1273).

**Dithiodiphenylphtalid** $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}(C_6H_5)_2 \\ [2]CSS\end{cases}$ aus Diphenylphtalid mit Schwefelphosphor s. C. 1900 II, 575.

Beim Nitriren von Diphenylphtalid entstehen zwei Dinitrodiphenylphtalide, aus denen zwei Diamidodiphenylphtalide erhalten wurden (A. **202**, 66).

**$p_2$-Tetramethyldiamidodiphenylphtalid** $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2 \\ [2]COO\end{cases}$, F. 190°, wird durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und Dimethylanilin mit $ZnCl_2$ erhalten. Ersetzt man bei dieser Reaction Phtalsäureanhydrid durch Phtalylchlorid, so entsteht zugleich eine zweite Verbindung, das sog. *Phtalgrün*, ein Anthracenabkömmling, welcher zugleich mit dem Malachitgrün verwandt ist und seine Entstehung einer Beimengung des Phtalylchlorides an Phtalylentetrachlorid (S. 305) verdankt (C. 1898 I, 330; 1903 I, 85).

**Triphenylcarbinol-m-carbonsäure**, F. 161°, und **Triphenylcarbinol-p-carbonsäure**, F. 200°, bilden sich bei der Oxydation von Diphenyl-m-tolyl-

methan und Diphenyl-p-tolylmethan oder Diphenyl-p-tolylcarbinol mit Chromsäure, letztere auch durch Oxydation von p-Diphenylmethyl-benzaldehyd (S. 483) und von Triphenylmethan-p-carbonsäure (S. 483; B. **16**, 2369; **26**, 3081; **37**, 657).

**Phenyl-p tolylphtalid,** aus Acetyl-o-benzoylbenzoësäure und Toluol, Benzoyl-o-benzoësäurechlorid und Toluol, Toluyl-o-benzoösäurechlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid (B. **14**, 1867; **29**, R. 995) Isomere methylirte Diphenylphtalide wurden durch Oxydation von Diphenyl-m- und -p-xylylmethan (S. 468) erhalten. **Ditolylphtalid,** F. 116° (C. 1898 I, 209; A. **299**, 286). **Diphenylyl-o-phtalid** $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.O \\ [2]C\equiv(C_6H_4.C_6H_5)_2\end{cases}$ s. B. **28**, 513.

**Carboxylderivate der Oxytriphenylcarbinole.** Von besonderer Bedeutung sind die Abkömmlinge des Phtalids mit zwei Phenolresten, die von Baeyer 1871 entdeckten sog. **Phtaleïne,** zu denen technisch werthvolle Farbstoffe gehören. Den Uebergang von dem Diphenylphtalid zu den Phtaleïnen bildet das:

**Benzolphenolphtalid** $C_6H_4\begin{cases}[1]C(C_6H_5)C_6H_4OH \\ [2]COO\end{cases}$ F. 155°, das aus o-Benzoylbenzoësäure, Phenol und Zinnchlorid entsteht (B. **13**, 1608). Benzolresorcinphtalid, F. 175°, Benzolpyrogallolphtalid, F. 189° (B. **14**, 1859).

Die **Phtaleïne** entstehen durch Condensation von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) und Phenolen (2 Mol.) mit conc. Schwefelsäure, oder Zinnchlorid bei 120° (bei höherer Temperatur bilden sich meist Oxyanthrachinone s. d.), oder mit wasserfreier Oxalsäure bei 115°. Die mit zwei- und mehrwerthigen Phenolen gebildeten Phtaleïne erleiden meist Anhydridbildung durch Austritt von Wasser aus zwei Phenolhydroxylen, die an verschiedenen Benzolresten stehen (A. **212**, 347). Auch bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol entsteht neben dem $p_2$-Dioxydiphenylphtalid oder Phenolphtaleïn das Anhydrid des $o_2$-Dioxydiphenylphtalids, das sog. Fluoran. Diese Phtaleïnanhydride, deren einfachstes das *Fluoran* ist, enthalten einen dem Xanthonring ähnlichen Ring.

Die freien Phtaleïne sind meist farblose, krystallinische Körper, die sich in verdünnten Alkalien auflösen unter Bildung stark gefärbter Flüssigkeiten. Durch Säuren, selbst durch $CO_2$, werden die Phtaleïne aus diesen Lösungen abgeschieden. Durch Zusatz concentrirter Alkalilaugen verschwinden die Färbungen, beim Verdünnen mit Wasser erscheinen sie wieder.

Um die Aehnlichkeit der Phtaleïne mit den Aurinen oder Rosanilinen in der Formel hervortreten zu lassen, nimmt man an, dass zwar die freien farblosen Phtaleïne den Lactonring enthalten, aber in ihren gefärbten Alkalisalzlösungen der Lactonring nicht

mehr vorhanden ist, sondern das Methankohlenstoffatom und ein Sauerstoffatom sich mit dem einen Benzolrest in chinoïder Bindung befinden, eine Ansicht, die durch die Gewinnung des Phtaleïnoxims (s. u.) gestützt wird:

$$\begin{matrix}HOC_6H_4\\HOC_6H_4\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}O-\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!CO \qquad \begin{matrix}O{=}C_6H_4\\HO.C_6H_4\end{matrix}\!>\!C{-}C_6H_4COOH$$

freies Phenolphtaleïn — Phenolphtaleïn in den gefärbten Alkalisalzen.

Indessen ist zu bemerken, dass durch Acidyliren und Alkyliren des Phenolphtaleïns auch in alkalischer Lösung Lactonester und -äther erhalten wurden, so dass über die Formulierung der Phenolphtaleïnsalze ein endgültiger Entscheid noch abzuwarten bleibt; dagegen bieten beim Fluoresceïn und den dem Fluoresceïn analog constituirten Abkömmlingen des Phenolphtaleïns die oben angenommenen Desmotropieformeln eine befriedigende Erklärung der Verhältnisse (B. **28**, 3258; **29**, 131; **36**, 2957; vgl. auch C. **1904** I, 1088).

Durch Reduction gehen die Phenolphtaleïne in Oxytriphenylmethancarbonsäuren über, die sog. *Phtaline* (S. 485), aus denen sich durch conc. Schwefelsäure Oxyphenylanthranolabkömmlinge, die sog. *Phtalidine*, bilden. Durch Oxydation werden die Phtalidine in *Phtalideïne* oder Oxyphenyloxanthranolabkömmlinge verwandelt.

Am Beispiel des Phenolphtaleïns veranschaulicht das folgende Schema diese Uebergänge:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}\\ >O\\ [2]CO\end{matrix}\right. \xrightarrow[+2H]{} C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\\H\end{matrix}\\ [2]COOH\end{matrix}\right. \xrightarrow[-H_2O]{} C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_6H_4OH\\ [1]C[1]\\ |\\ [2]C[2]\\ OH\end{matrix}\right\}C_6H_3OH \xrightarrow[+O]{} C_6H_4\begin{matrix}C_6H_4OH\\ C(OH)\\ CO\end{matrix}C_6H_3OH$$

Phtaleïn p₂-Dioxydiphenylphtalid — Phtalin, p₂-Dioxytriphenylmethan-o-carbonsäure — Phtalidin, Dioxyphenylanthranol — Phtalideïn, Dioxyphenyloxanthranol.

**Phenolphtaleïn**, $p_2$-*Phtaleïn*, p-*Dioxydiphenylphtalid* $C_{20}H_{14}O_4$ (Constitution s. o.), F. 250⁰, bildet aus Alkohol krystallisirt farblose, in Wasser fast unlösliche Krystallkrusten, die sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe lösen. Es dient als Indicator in der Alkalimetrie, namentlich zur Bestimmung von $CO_2$ mittelst Baryt (B. **17**, 1907). Es entsteht aus $p_2$-Diamidodiphenylphtalid mit salpetriger Säure, aus dem entsprechenden Phtalin (s. o.) durch Oxydation in alkalischer Lösung an der Luft, oder mit Ferricyankalium oder Kaliumpermanganat, und wird durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol mit conc. Schwefelsäure oder Zinnchlorid bei **115—120⁰** dargestellt. Als Nebenproduct entsteht hierbei das in Alkalilauge unlösliche $o_2$-Dioxydiphenylphtalidanhydrid (A. **202**, 68). Durch Kochen mit Alkalilauge und Zinkstaub wird das Phtaleïn zu Phtalin (s. o. und S. 485) reducirt, beim Schmelzen mit Kali in $p_2$-Dioxybenzophenon und Benzoësäure gespalten.

Abkömmlinge des Phenolphtaleïns: **Diacetylphenolphtaleïn**, F. 143⁰. **Dibenzoylphenolphtaleïn**, F. 169⁰ (B. **29**, 131). **Dimethylphenolphtaleïn**, F. 98⁰ (B. **29**, 138, R. 848), ist auch synthetisch aus Phtalsäureanhydrid, Anisol und $Al_2Cl_6$ gewonnen worden (B. **29**, R. 550). **Phenolphtaleïnanilid** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C{=}(C_6H_4.OH)_2\\ [2]CONC_6H_5\end{matrix}\right.$, F. 279⁰ (B. **26**, 3077).

**Phenolphtaleïnoxim** $(C_{20}H_{14}O_3)$:NOH, gelbes Krystallpulver, F. 212° u. Z., entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf eine alkalische Phenolphtaleïnlösung; gibt mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung einen Trimethylaether, was für eine lactamartige Formel des Oxims $C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_4.OH)_2 \\ CO\end{cases}$>NOH spricht. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Oxim in p-Oxy-o-benzoylbenzoësäure und p-Amidophenol (B. **26**, 172; vgl. M. **20**, 348 u. B. **36**, 2964). **Tetrabromphenolphtaleïn** $C_{20}H_{10}Br_4O_4$, F. 220—230° u. Z., **Tetrajodphenolphtaleïn** kommt unter dem Namen *Nosophen* als Jodoformersatz in den Handel. **Tetrabromphenolpthaleïnoxim** (B. **26**, 2260; C. 1900 I, 1291). Chinoïde **Tetrabromphenolphtaleïnmono-** und **-diaethylaether** s. B. **30**, 176.

**Fluoran**, $o_2$-*Phenolphtaleïnanhydrid* $C_6H_4\begin{cases}[1]C\begin{matrix}C_6H_4[2] \\ C_6H_4[2]\end{matrix}\Big\}O \\ [2]COO\end{cases}$ F. 173° — 175°, entsteht neben $p_2$-Phenolphtaleïn bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol. Durch Reduction geht das Fluoran in Hydrofluoransäure (S. 483), durch Destillation über Zinkstaub in Diphenylenphenylmethan über (B. **25**, 3586). Anil $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}(C_6H_4)_2O \\ [2]CON.C_6H_5\end{cases}$, F. 242° (B. **27**, 2793). **Tribromfluoran** $C_{20}H_{19}Br_3O_3$, F. 298—300°, wird durch Einwirkung von $PBr_5$ auf Fluoresceïn erhalten und geht durch Reduction mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub in Hydrofluoransäure über (B. **25**, 1388). Ueber **Nitrofluorane** s. B. **31**, 1739; **32**, 1131, 2108.

Als **Fluoresceïne** bezeichnet man die o-Phenolphtaleïnanhydride, die durch Condensation von Phtalsäureanhydriden mit Resorcin entstehen und sich durch prachtvolle Fluorescenz, besonders ihrer alkalischen Lösungen auszeichnen (Baeyer, A. **183**, 1).

Phtalsäureanhydrid kann man auch durch die Anhydride aliphatischer Dicarbonsäuren ersetzen. Bernsteinsäure-, Maleïnsäure-, Citraconsäureanhydrid liefern mit Resorcin condensirt die entsprechenden Fluoresceïne; vgl. auch o-Sulfobenzoësäure (S. 248) und Naphtalsäure (B. **15**, 883; **18**, 2864; **24**, R. 763; **26**, R. 542; **29**, 2824). Siehe auch **Pyrogallolsuccineïn** C. 1899 II, 758.

**Fluoresceïn Resorcinphtaleïn** $C_{20}H_{12}O_5$ wird durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (2 Th.) mit Resorcin (7 Th.) für sich auf 200°, oder mit wasserfreier Oxalsäure (B. **17**, 1079) auf 110—117° erhalten. Es bildet aus alkalischer Lösung gefällt gelbrothe Flocken $C_{20}H_{14}O_6$, die leicht Wasser verlieren und in $C_{20}H_{12}O_5$ übergehen, das aus Alkohol, indem es sich mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz löst, als dunkelrothes Pulver gewonnen wird. Die alkalische Lösung ist dunkelroth, wird beim Verdünnen gelb und zeigt dann eine prachtvolle grüne Fluorescenz. Durch Reduction geht das Fluoresceïn in Fluorescin (S. 483), mit $PCl_5$ in Fluoresceïnchlorid, $p_2$-Dichlorfluoran (s. Rhodamine S. 489) über, welches beim Behandeln mit alkohol. KSH Thiofluoresceïn $C_8H_4O_2{:}(C_6H_3.SH)_2{:}O$ liefert (B. **32**, 1127).

Baeyer schrieb dem Fluoresceïn die Constitutionsformel $C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}(C_6H_3OH)_2O \\ [2]COO\end{cases}$ zu. Man war anfangs geneigt, anzunehmen, dass der Phtalsäurerest die beiden m-Wasserstoffatome [5] in den Resorcinmolecülen ersetzt. R. Meyer wies nach, dass das Fluoresceïn ein Dioxyderivat des o-Phenolphtaleïnanhydrids ist, dem er deswegen den Namen *Fluoran* (S. 487) gab, dass also der Phtalsäurerest jedenfalls zu je einer Hydroxylgruppe der Resorcinmolecüle in o-Stellung steht, zwischen diesen Hydroxylgruppen findet Anhydridbildung statt. R. Meyer wandelte das Fluoresceïn (1) mit $PBr_5$ in Tribromfluoran (2) um, das ebenso wie Fluoran (4) selbst durch Reduction in Hydrofluoransäure (3) übergeht. Fluoresceïn und Fluoran enthalten einen dem Xanthonring nahestehenden Ring; Hydrofluoransäure lässt sich in Xanthon und Benzol spalten:

$$\overset{(1)}{C_6H_4}\begin{cases}[1]C{<}\begin{matrix}C_6H_3(OH)[2] \\ C_6H_3(OH)[2]\end{matrix}\Big\}O \\ [2]COO\end{cases} \rightarrow \overset{(2)}{C_{20}H_9Br_3O_3} \rightarrow \overset{(3)}{C_6H_4}\begin{cases}[1]CH{<}\begin{matrix}C_6H_4 \\ C_6H_4\end{matrix}{>}O \\ [2]COOH\end{cases} \leftarrow \overset{(4)}{C_6H_4}\begin{cases}[1]C{<}\begin{matrix}C_6H_4 \\ C_6H_4\end{matrix}{>}O. \\ [2]COO\end{cases}$$

Die starke Färbung des Fluoresceins selbst veranlasste Bernthsen und nach ihm andere, dem freien Fluoresceïn und seinen gefärbten Abkömmlingen eine chinoïde Constitution (s. Phenolphtaleïn) zuzuschreiben; in Uebereinstimmung mit der Annahme einer freien Carboxylgruppe im Fluorescein steht auch seine Esterisicirung mit Alkohol und Schwefelsäure (s. u.). Von der Lactonformel des Fluoresceïns sind demnach nur die ungefärbten Verbindungen abzuleiten. Das Fluoresceïn und seine gefärbten Abkömmlinge sind durch diese Auffassung mit den Aurinen und Rosanilinen in Beziehung gebracht.

Schmilzt man Fluoresceïn mit Aetznatron, so zerfällt es in Resorcin und Monoresorcinphtaleïn oder Dioxybenzoylbenzoësäure, letztere gibt mit Brom in Eisessig Dibromdioxybenzoylbenzoësäure, die auch aus Eosin entsteht und mit rauchender Schwefelsäure in Dibromxanthopurpurin übergeht. Daraus folgt, dass das Monoresorcinphtalein 2,4-Dioxy-o-benzoylbenzoësäure ist, denn, wenn es 2,6-Dioxy-o-benzoylbenzoësäure wäre, so könnte eine Anthrachinoncondensation nicht stattfinden (B. **28**, 314; vgl. B. **29**, 2623).

Lactonabkömmlinge des Fluoresceïns: **Fluoresceïn-anilid und -phenylhydrazid** $C_6H_4{<}\begin{matrix}C(C_{12}H_8O_3) \\ CONC_6H_5\end{matrix}$ und $C_6H_4{<}\begin{matrix}C(C_{12}H_8O_3) \\ CON_2HC_6H_5\end{matrix}$ aus Fluorescein beim Erhitzen mit Anilin oder Phenylhydrazin gewonnen, bilden farblose Krystalle; das Anilid liefert einen farblosen Dimethylaether, F. 207°, der beim Erhitzen mit Schwefelsäure in einen farblosen Fluoresceïndimethylaether, F. 198°, übergeht (B. **28**, 396; **32**, 1133).

Chinoïde Abkömmlinge des Fluoresceïns: **Fluoresceïncarboxylaethylaether** $C_2H_5OCO[2]C_6H_4C{\leqslant}\begin{matrix}C_6H_3{-}OH \\ C_6H_3{=}O\end{matrix}{>}O$ grünschillernde Krystalle, F. 247°, entsteht durch Esterificiren von Fluoresceïn mit Schwefelsäure und Alkohol (B. **34**, 2641) und durch Oxydation von Fluorescinaethylaether, F. 196° (S. 483), gibt mit Na.-Alkoholat und Bromaethyl den gefärbten **Diaethylaether**, dunkelgelbe Nadeln, F. 159°. **Dimethylaether**, F. 208°, aus Fluoresceïn mit methylalkoholischem Kali und Jodmethyl (B. **28**, 396; vgl. B. **29**, R. 848).

Substituirte Fluoresceïne. Während das Fluoresceïn selbst als Farbstoff nicht brauchbar ist, kann man aus ihm durch Einführung von Halogenen und von Nitrogruppen Farbstoffe von auffallender Schönheit dar-

stellen. Geht man dabei vom Fluoresceïn aus, so findet die Substitution in den Resorcinresten statt (vgl. C. 1900 I, 1176; D. R. P. 108838).

**Eosin,** *Tetrabromfluoresceïn* $C_{20}H_8Br_4O_5$, aus Fluoresceïn in Eisessig mit Brom. Gelbrothe Krystalle aus Alkohol. Kalium- und Natriumsalz bilden die wasserlöslichen Eosine des Handels, die Wolle und Seide prachtvoll roth färben, letztere mit gelbrother Fluorescenz (1873 Caro).

**Erythrosin,** *Tetrajodfluoresceïn* $C_{20}H_8J_4O_5$.

**Safrosin, Eosinscharlach,** *Dibromdinitrofluoresceïn* $C_{20}H_8Br_2(NO_2)_2O_5$ entsteht aus Dinitrofluoresceïn mit Brom und aus Di- oder Tetrabromfluoresceïn mit Salpetersäure (A. **202**, 68). — Ueber **Dinitrofluoresceïngelb** aus Dinitrofluoresceïn und Ammoniak s. B. **30**, 333.

Um zu den im Phtalsäurerest chlorsubstituirten Fluoresceïnen zu gelangen, condensirt man gechlorte Phtalsäureanhydride mit Resorcin (Noelting). Aus den gechlorten Fluoresceïnen stellt man die gleichzeitig in den Resorcinresten gebromten und gejodeten Fluoresceïne dar:

**Phloxine,** *Tetrabromdichlor-* und *Tetrabromtetrachlorfluoresceïn* $C_{20}H_4Cl_4Br_4O_5$, **Rose bengale,** *Tetrajodtetrachlorfluoresceïn.*

Auch Brenzcatechin (B. **22**, 2197), Hydrochinone, Orcine, Oxyhydrochinon, Pyrogallol und Phloroglucin hat man mit Phtalsäureanhydrid condensirt.

**Hydrochinonphtaleïn,** F. 226°, entsteht aus Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid, sowie aus Fluoran (S. 487) durch Ueberführung in 2,7-Dinitrofluoran, Diamidofluoran und Behandlung des letzteren mit salpetriger Säure (B. **28**, 2959; **31**, 1743). Es zeigt keine Fluorescenz und ist auch durch seine Färbung von dem Fluoresceïn unterschieden; es steht in seinem Verhalten vielmehr dem Phenolphtaleïn nahe (B. **36**, 2949). Durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Orcin entstehen drei **Orcinphtaleïne**; nur dasjenige Orcinphtaleïn, welches 2 Hydroxylgruppen in p-Stellung zum Phtalsäurerest enthält, erweist sich als vollkommenes Analogon des Fluoresceïns (B. **29**, 2630).

**Pyrogallophtaleïn, Galleïn** $HOCO[2]C_6H_4C{<}\begin{matrix}C_6H_2(OH)_2\\C_6H_2(OH)=O\end{matrix}{>}O$ (?) entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyrogallussäure auf 200°. Grün schillernde Krystalle, die sich in Alkohol und in Alkalien mit dunkelrother Farbe lösen, ein Alkaliüberschuss färbt die Lösung blau. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Galleïn in **Coeruleïn**, einem lichtechten, grünen Anthracenfarbstoff (A. **209**, 249; C. 1900 II, 100; 1901 II, 775).

**Oxyhydrochinonphtaleïn** ist ebenso wie das isomere Galleïn und im Gegensatz zu dem **Phloroglucinphtaleïn,** welches die Hydroxylgruppen nicht in Orthostellung enthält, ein ausgezeichneter Beizenfarbstoff für Baumwolle. Oxyhydrochinonphtaleïn wird wie das Galleïn durch conc. Schwefelsäure zu einem Anthracenderivat **Violeïn** condensirt; Oxyhydrochinon reagirt wie Resorcin auch mit vielen anderen 1,2-Dicarbonsäureanhydriden unter Phtaleïnbildung (B. **34**, 2617, 2637; **35**, 1782; **36**, 1070).

**Rhodamine** nennt man die Phtaleïne des m-Amidophenols und seiner Abkömmlinge; sie sind ähnlich wie das Fluoresceïn constituirte prachtvolle rothe Farbstoffe. Das einfachste Rhodamin entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und m-Amidophenolchlorhydrat mit conc. Schwefelsäure auf 190° (B. **21**, R. 682).

Weit stärker gefärbt als das Chlorhydrat dieses einfachsten Rhodamins sind die **alkylirten Rhodamine,** die 1. durch Erhitzen des einfachen Rhodamin-

chlorhydrats mit Alkyljodiden, 2. leichter durch Condensation von alkylirten und phenylirten m-Amidophenolen mit Phtalsäureanhydrid (B. **21**, R. 682, 920; **22**, R. 788; C. 1898 II, 193, 1049), 3. durch Erhitzen von Fluoresceïnchlorid, F. 252°, dem Einwirkungsproduct von $PCl_5$ auf Fluoresceïn, mit Dialkylaminen (B. **22**, R. 625, 789) erhalten werden. Anisoline, Alkylaether der Rhodamine (?) s. B. **25**, R. 866. Succinrhodamin, aus Bernsteinsäureanhydrid und m-Amidophenol (B. **23**, R. 532).

Was über die Constitution des Fluoresceïns bemerkt wurde, gilt auch für die Rhodamine. Man kann die Namengebung der Fluoresceïne und Rhodamine einheitlich gestalten, wenn man die Körper mit der Atomgruppe $-C{<}^{C_6H_4>O}_{C_6H_3{=}O}$ als *Fluorone*, diejenigen mit der Atomgruppe $-C{<}^{C_6H_4>O}_{C_6H_3{=}NH}$ als *Fluorime* bezeichnet (B. **27**, 2987).

**Disalicylsäurephtalid** $C_6H_4\begin{cases}[1]C[C_6H_3(OH)COOH]_2\\ [2]COO\end{cases}$ F. 276° u. Z.; entsteht neben Phtaloylsalicylsäure (S. 466) aus Phtalsäureanhydrid, Salicylsäureester und $Al_2Cl_6$ (A. **303**, 280).

**III B. p-Phenylenbisdiphenylmethan** $C_6H_4{<}^{CH(C_6H_5)_2}_{CH(C_6H_5)_2}$ F. 172°, aus dem entsprechenden Glycol (s. u.) durch Reduction mit Zink und Eisessig. Abkömmlinge dieses Kohlenwasserstoffs werden durch Einführung der $CH(C_6H_5)_2$-Gruppe in Chinone und chinoïde Substanzen mittelst Benzhydrolen (S. 457) erhalten: **Benzochinonbisdiphenylmethan** $C_6H_2O_2[CH(C_6H_5)_2]_2$, F. 250°. **Benzochinonbistetramethyldiamidodiphenylmethan,** F. 245°, aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Chinon beim Erwärmen in alkoholischer Lösung (B. **32**, 2146).

**p-Phenylenbisdiphenylcarbinol** *Tetraphenyl-p-xylylenglycol* $(C_6H_5)_2C(OH)[1]C_6H_4[4]C(OH)(C_6H_5)_2$, F. 169°, wird aus Terephtalsäureester und $C_6H_5MgBr$ gewonnen; die Benzollösung des Bromids $(C_6H_5)_2CBrC_6H_4CBr(C_6H_5)_2$ gibt beim Kochen mit Silber: **Tetraphenyldimethylenchinon** $(C_6H_5)_2C{:}C_6H_4{:}C(C_6H_5)_2$ orangerothe Nadeln, F. 239—242°; letzteres addirt Brom unter Entfärbung, scheidet aus HJ-Säure Jod ab und steht den *Methylenchinonen* (S. 273) nahe (B. **37**, 1463). — Behandelt man das Glycol mit Anilinsalz oder mit Phenol in Eisessig, so entsteht: **$p_2$-Diamido-** und **$p_2$-Dioxy-Hexaphenyl-p-xylol** $H_2NC_6H_4.C(C_6H_5)_2C_6H_4C(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2$, F. 358°, und $HOC_6H_4C(C_6H_5)_2C_6H_4C(C_6H_5)_2C_6H_4OH$, F. 304° (B. **37**, 2001).

**IIIC. Tetraphenylmethan** $C(C_6H_5)_4$, F. 282°, Kp. 431°, sublimirend, wird aus dem Diazoniumsulfat des p-Aminotetraphenylmethans durch Kochen mit Alkohol gewonnen und entsteht auch in geringer Menge durch Erhitzen von Triphenylmethanazobenzol (S. 471) auf 100° (B. **36**, 1090). **p-Amido-** und **p-Oxytetraphenylmethan** $NH_2[4]C_6H_4C(C_6H_5)_3$, F. 245°, und $HO[4]C_6H_4C(C_6H_5)_3$, F. 282°, erhält man leicht aus Triphenylcarbinol in Eisessig durch Erhitzen mit Anilinchlorhydrat bez. Phenol und conc. Schwefelsäure (B. **35**, 3018; **36**, 407; **37**, 659).

## IV. Homologe Di- und Polyphenylparaffine.

Vom Diphenylmethan leiten sich homologe Reihen, abgesehen von der Substitution in den Benzolresten, einmal dadurch ab, dass H-Atome des Methylenrestes durch Alkylgruppen ersetzt werden: Diphenylmethyl-, Diphenyldimethyl-, Diphenylaethyl-,

Diphenylpropylmethan u. s. w., allgemein als *gem*[1])-*Diphenylparaffine* zu bezeichnen, andrerseits dadurch, dass sich zwischen die beiden Benzolreste neue C-Atome einschieben: ω,ω-Diphenylaethan oder Dibenzyl, ω,ω-Diphenylpropan, ω,ω-Diphenylbutan, ω,ω-Diphenylpentan u. s. w.

Es ist im Folgenden die Gruppe des as-Diphenylaethans und der homologen gem-Diphenylparaffine vorangestellt, deren Glieder sich im Verhalten an das Diphenylmethan und dessen Derivate anschliessen, daneben aber in mannigfachen genetischen Beziehungen zur Dibenzylgruppe stehen; vgl- Benzilsäure, Diphenylacetaldehyd, Stilben, Tolan. Darauf folgt die wichtige Gruppe des Dibenzyls oder sym. Diphenylaethans, weiterhin die ω,ω-Diphenylpropan-, -butan-, -pentan-, -hexangruppe. Mit den Grundkohlenwasserstoffen der einzelnen Gruppen sind die in den Benzolresten oder in der diese verbindenden Seitenkette alkyl- oder phenylsubstituirten Abkömmlinge verknüpft, auf die gesättigten folgen jeweilig die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bez. deren Abkömmlinge.

A. gem-**Diphenylparaffine** und ihre **Derivate** entstehen allgemein:

1. Durch Condensation von Aldehyden, Aldehydhalogeniden, Glyoxylsäure u. a. mit Benzolkohlenwasserstoffen, Phenolen oder tertiären Anilinen, ähnlich wie Diphenylmethane (S. 455) sich mittelst Methylal, Methylenjodid u. s. w. bilden: $CH_3CHO + 2C_6H_6 \longrightarrow CH_3CH(C_6H_5)_2 + H_2O$.

2. Diphenylalkylcarbinole erhält man durch Condensation von Benzophenon mit Magnesiumalkyljodiden oder aus Phenylmagnesiumbromid mit Fettsäure-estern oder -chloriden (Grignard'sche Reactionen). Die Carbinole spalten leicht Wasser ab und bilden gem-Diphenylolefine, die durch Na und Alkohol zu gem-Diphenylparaffinen reducirbar sind:

$$(C_6H_5)_2CO \xrightarrow{AlkMgJ} (C_6H_5)_2C(OH)Alk \xleftarrow{AlkCO_2R} 2C_6H_5MgBr$$

$$(C_6H_5)_2C(OH).CH_2Alk^1 \longrightarrow (C_6H_5)_2C:CHAlk^1 \longrightarrow C_6H_5CH_2.CH_2Alk^1.$$

Durch Oxydation geben alle hierher gehörigen Substanzen Benzophenon oder dessen Derivate.

as-**Diphenylaethan** $(C_6H_5)_2CHCH_3$, Kp. 269° (Kp.$_{13}$ 145°), entsteht aus Benzol und Paraldehyd mit gekühlter Schwefelsäure, ferner aus Aethylidenchlorid $CH_3CHCl_2$, s-Bromaethylbenzol $C_6H_5.CHBrCH_3$, Styrol oder Acetylen (Privatmittheilung von G. Schroeter) mit Benzol und $Al_2Cl_6$, aus as-Diphenylaethylen (s. u.) durch Reduction mit Na und Alkohol. Durch Chromsäuremischung wird das as-Diphenylaethan unter Abspaltung der Methylgruppe zu Benzophenon (S. 460) oxydirt; Einwirkung von Aluminiumchlorid s. B. **27**, 3238. Durch Einwirkung von Salpetersäure wird das as-Diphenylaethan nicht in den Benzolresten, sondern in der Seitenkette nitrirt: es entstehen **Diphenylaethylenglycolmononitrit** $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2(ONO)$, F. 100°, **Diphenylvinylnitrit** $(C_6H_5)_2C{=}CH.(ONO)$, F. 86°, und ein Dinitrit, F. 149°, das vielleicht ein Diphenylaethylenabkömmling ist. Die drei Verbindungen besitzen ein grosses

[1]) Die Vorsilbe **gem-** bezeichnet, dass zwei gleiche Gruppen an ein C-Atom gebunden sind (v. Baeyer B. **31**, 2068).

Krystallisationsvermögen, bilden gelbe Krystalle und gehen bei der Oxydation in Benzophenon über (A. **233**, 330).

**as-Phenolphenylaethan** $C_6H_5CH(CH_3)C_6H_4OH$, F. 58°, entsteht aus Phenol und Styrol mittels Schwefelsäure; ähnlich verhalten sich die homologen Phenole, Naphtole u. s. w. gegen Styrol (B. **24**, 3891), **as-Diphenolaethan** $(C_6H_4OH)_2CHCH_3$, F. 122°, aus Aldehyd mit Phenol (B. **19**, 3009). **as-p$_2$-Tetramethyldiamidodiphenylaethan** $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CHCH_3$, F. 69°, wird durch salpetrige Säure unter Bildung von p-Nitrodimethylanilin gespalten (C. 1899 II, 203; 1900 I, 252).

**gem-Diphenylpropan, -butan, -hexan,** Kp.$_{10}$ 142°, 150°, 164°, aus den entsprechenden Olefinen (s. u.) mit Na und Alkohol (C. 1902 II, 1209).

**Diphenyl-methyl-, -aethyl-, -propyl-, -amyl-carbinol** $(C_6H_5)_2C(OH)R$, F. 81°, F. 95°, Kp.$_{15}$ 185°, F. 47°, aus Benzophenon mit Alkylmagnesiumjodiden oder Phenylmagnesiumbromid und Fettsäureestern nach Bildungsweise 2 (s. oben S. 491). Durch Destillation oder wasserentziehende Mittel erhält man aus diesen Carbinolen: **gem-Diphenyl-aethylen, -propylen, -butylen, -hexylen,** Kp. 270°, 280°, F. 52°, 292°, 314°; as-Diphenylaethylen entsteht auch aus α-Diphenyl-β-chloraethan (s. u.). sowie aus as-Dibromaethylen mit Benzol und $Al_2Cl_6$; es spaltet durch Autoxydation leicht Formaldehyd ab. gem-Diphenylpropylen gibt mit Brom sogleich **α-Diphenyl-β-brompropylen** $(C_6H_5)_2C{:}CBrCH_3$, F. 49° (B. **35**, 2646; **37**, 230, 1447; C. 1901 I, 1337; 1902 II, 1209). **o-Oxydiphenylaethylen** $HO[2]C_6H_4C(C_6H_5){:}CH_2$, Kp.$_{13}$ 167°, s. B. **36**, 4002.

**as-Diphenylmonochloraethan** $(C_6H_5)_2CHCH_2Cl$, Oel, **Diphenyldichloraethan** $(C_6H_5)_2CHCHCl_2$, F. 80°, **Diphenyltrichloraethan** $(C_6H_5)_2CHCCl_3$, F. 64°, bilden sich aus Mono-, Di- und Trichloracetaldehyd (Chloral) mit Benzol und Schwefelsäure (A. **306**, 72). Mit Alkali entstehen aus diesen Substanzen durch HCl-Abspaltung: as-Diphenylaethylen (s. o.), **Diphenylmonochloraethylen** $(C_6H_5)_2C{:}CHCl$, F. 42°, Kp. 298°, und **Diphenyldichloraethylen** $(C_6H_5)_2C{:}CCl_2$, F. 80°, Kp. 316°, das sich auch unter den Condensationsproducten von Chloral mit Benzol durch Aluminiumchlorid findet (B. **26**, 1955); beim Erhitzen mit Natriumalkoholat gibt das Diphenyldichloraethylen: Diphenylessigsäure (S. 492). Erhitzt man das Diphenylmonochloraethan für sich, so entsteht unter gleichzeitiger HCl-Abspaltung und Umlagerung: *Stilben* (S. 495). Aehnlich entsteht durch Behandlung von Diphenyltrichloraethan mit Zinkstaub und Alkohol Stilben durch Reduction und Umlagerung. Aus Diphenylmonochloraethylen entsteht beim Erhitzen mit Natriumaethylatlösung, neben **Diphenylvinylaethylaether** $(C_6H_5)_2C{:}CHOC_2H_5$, durch Umlagerung *Tolan* (S. 497):

$$(C_6H_5)_2CH.CH_2Cl \xrightarrow{-HCl} C_6H_5CH{:}CHC_6H_5;\quad (C_6H_5)_2C{:}CHCl \xrightarrow{-HCl} C_6H_5C{:}CC_6H_5.$$

Diese Umlagerungsreactionen sind auch auf eine Reihe substituirter Diphenylmono- und -trichloraethane und Diphenylmonochloraethylene ausgedehnt worden (A. **279**, 319; B. **26**, R. 270).

Der Diphenylvinylaethylaether gibt durch Verseifen mit Eisessig und Salzsäure statt des Diphenylvinylalkohols den **Diphenylacetaldehyd** $(C_6H_5)_2CH.CHO$, Kp.$_{28}$ 168—172°, Oxim, F. 120°, der sich indessen in mancher Beziehung den Oxymethylenverbindungen (S. 318 u. a. O.) analog verhält; durch Oxydation gibt er nicht die Säure, sondern unter Abspaltung der CHO Gruppe Benzophenon (B. **24**, 1780; **25**, 1781). Der Diphenylacetaldehyd entsteht auch aus den Hydrobenzoïnen durch wasserentziehende Mittel neben deren Anhydriden (S. 499):

$$C_6H_5CHOH.CHOHC_6H_5 \xrightarrow{-H_2O} (C_6H_5)_2CH.CHO,$$

durch eine den oben angeführten Umlagerungen der as-Diphenylchloraethane

und -aethylene entgegengesetzte Atomverschiebung, welche an die Pinakolinumlagerung der Pinakone (Bd. I) erinnert (vgl. Benzilsäureumlagerung).

**Diphenylessigsäure** $(C_6H_5)_2CHCOOH$, F. 146°, entsteht aus ihrem Nitril durch Verseifen, durch Reduction von Benzilsäure mit HJ-Säure und Phosphor in Eisessiglösung (A. **275**, 84) aus Diphenyl-dichloraethylen (S. 492), beim Erhitzen mit Natriumalkoholatlösungen auf 180°, eine Reaction, welche sich verallgemeinern lässt (A. **306**, 79). Methylester, F. 60°, Aethylester, F. 58°. Durch Oxydation bildet die Säure Benzophenon, durch Erhitzen mit Natronkalk: Diphenylmethan.

**Diphenylessigsäurenitril** $(C_6H_5)_2CHCN$, F. 72°, $Kp._{12}$ 184°, wird synthetisch aus Diphenylbrommethan mit $Hg(CN)_2$ und durch Condensation von Mandelsäurenitril $C_6H_5CH(OH)CN$ und Benzol mittelst Zinntetrachlorid gewonnen (B. **25**, 1615). Der Wasserstoff der CH Gruppe lässt sich leicht durch den Benzolrest, aber nur schwierig durch Alkylreste ersetzen (A. **275**, 87). Durch Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindungen entsteht Tetraphenylbernsteinsäurenitril (S. 508).

$p_2$-**Ditolyl-**, **Dianisyl-** und **Diphenetylessigsäure** F. 144°, 110° und 114° (A. **306**, 81).

**Tetranitrodiphenylessigsäure** $[(NO_2)_2C_6H_3]_2CHCOOH$ wird in Form ihres Aethylesters, F. 154°, aus Dinitrophenylacetessig- oder -malonsäureester (S. 334, 336) mit o,p-Dinitrobrombenzol unter Verdrängung der $COCH_3$- bez. $CO_2.C_2H_5$-Gruppe erhalten und entsteht auch direct durch Einführung des Dinitrophenylrestes in Dinitrophenylessigester (S. 261). Der Ester bildet mit Kalium und Natrium metallglänzende Salze, die sich in Alkohol und Wasser mit dunkelblauer Farbe lösen; vgl. das ähnliche Verhalten von Tetranitrodiphenylmethan $[(NO_2)_2C_6H_3]_2CH_2$ und Trinitrotriphenylmethan $(NO_2C_6H_4)_3CH$ (S. 456, 468) (B. **21**, 2476).

p-**Oxydiphenylessigsäure**, F. 173°, entsteht aus Mandelsäure oder deren Nitril mit Phenol und Schwefelsäure (73 pct.) neben dem o-**Oxydiphenylessigsäurelacton** $C_6H_5CH<^{C_6H_4}_{CO-}>O$, F. 114°. Letzteres liefert ein Bromderivat, das sich leicht in o-Oxydiphenylglycocoll $OHC_6H_4C(C_6H_5)(NH_2)COOH$ überführen lässt (B. **31**, 2812).

**Tetraoxydiphenylessigsäure** $[C_6H_3(OH)_2]_2CHCOOH$ wird durch Condensation von Chloral mit Resorcin durch Kaliumbisulfat erhalten; es ist gelb gefärbt, löst sich in kalten Alkalien mit rother Farbe und gibt ein Triacetylderivat, F. 152° (B. **29**, R. 776; C. 1897 II, 739).

**Benzilsäure**, **Diphenylglycolsäure** $(C_6H_5)_2C(OH)COOH$, F. 150°, entsteht aus Diphenylessigsäure mit Brom und Wasser und durch eine intramoleculare Atomverschiebung aus Benzil beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder Schmelzen mit KOH. Man stellt sie am besten dar durch Kochen von Benzoïn (S. 499) mit wässerigem Kali unter Durchleiten von Luft als Oxydationsmittel (B. **19**, 1868; vgl. C. 1902 I, 1012):

$$C_6H_5COCOC_6H_5 \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2C(OH)COOH.$$

Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt färbt sich die Benzilsäure blutroth und löst sich mit derselben Farbe in conc. Schwefelsäure; durch die Einwirkung von kalter conc. Schwefelsäure auf die Benzilsäure bilden sich Abkömmlinge des Diphenylendiphenylaethans (s. d. und B. **29**, 734).

Mit Phosphorchloriden erhält man aus Benzilsäure **Diphenylchloressigsäure** $(C_6H_5)_2CClCOOH$, F. 119° u. Z. (B. **36**, 145); mit $P_2O_5$ oder $COCl_2$

und Pyridin entsteht **Benzilid** $(C_6H_5)_2C<^{O.CO}_{CO.O}>C(C_6H_5)_2$, F. 196° (B. **35**, 3642). Mit HJ und Phosphor wird sie zu Diphenylessigsäure reducirt, beim Destilliren des Baryumsalzes bildet sie Benzhydrol (S. 457), durch Oxydation Benzophenon.

Aehnlich wie die Benzilsäure bilden sich **Anisilsäure** $(CH_3OC_6H_4)_2C(OH)COOH$, **Cuminilsäure** $(C_3H_7C_6H_4)_2C(OH)COOH$, **Hexamethoxybenzilsäure** $[(CH_3O)_3C_6H_2]_2C(OH)COOH$ aus den entsprechenden substituirten Benzilen (S. 502).

Homolog mit der Diphenylessigsäure ist die **β,β-Diphenylpropionsäure** $(C_6H_5)_2CHCH_2COOH$, F. 149°, welche durch Anlagerung von Benzol an Zimmtsäure mittelst Schwefelsäure in ähnlicher Weise wie Phenolphenylaethan aus Styrol und Phenol (S. 492) entsteht. Sie wird durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure zu γ-Phenylhydrindon (S. 524) condensirt. Ebenso wie die Diphenylpropionsäure werden **Phenyltolyl-**, **Phenylxylylpropionsäure** u. a. gewonnen (B. **26**, 1579). Durch Oxydation mit Permanganat geben diese Säuren Benzophenon, Phenyltolylketon, Phenylxylylketon u. s. f. **γ,γ-Diphenylbuttersäure** $(C_6H_5)_2CHCH_2CH_2COOH$, F. 107°, aus γ-Phenylbutyrolacton (S. 326) mit Benzol und $Al_2Cl_6$ (C. 1904 I, 1416).

**γ-Diphenylitaconsäure** $(C_6H_5)_2C{:}C(COOH).CH_2COOH$, F. 169° u. Z.; ihr Ester wird durch Condensation von Benzophenon mit Bernsteinsäureester durch Natriumaethylat erhalten; die Säure gibt beim Erhitzen unter vermindertem Druck ein Anhydrid, F. 147—150°, dessen Sodalösung durch Ansäuern **Diphenylcitraconsäure** $(C_6H_5)_2CHC(COOH){:}CHCOOH$, F. 110—115° u. Z., liefert. Durch conc. Schwefelsäure wird die Diphenylitaconsäure zu Phenylindonessigsäure (S. 523) condensirt; mit Brom gibt sie **γ-Diphenylbromparaconsäure** $(C_6H_5)_2\overline{C.CBr(COOH).CH_2.COO}$, welche beim Erwärmen mit Wasser in **γ-Diphenylaconsäure**, F. 139°, und weiterhin unter $CO_2$-Abspaltung in **γ-Diphenylcrotolacton** $(C_6H_5)_2\overline{C.CH{:}CH.COO}$, F. 131°, übergeht (A. **308**, 89). **γ-Diphenyl-α,β-dichlorcrotonsäure** $(C_6H_5)_2CH.CCl{:}CCl\,COOH$, F. 152°, entsteht aus dem Mucochlorsäurechlorid (s. Bd. I) Benzol und $Al_2Cl_6$ (C. 1897 II, 570). **γ-Diphenylacetacrylsäureester** $(C_6H_5)_2C{:}C(COCH_3)COOC_2H_5$, F. 76°, aus Benzophenonchlorid und Cu-Acetessigester, gibt durch Ketonspaltung: **Diphenylbutenon** $(C_6H_5)_2C{:}CHCOCH_3$, F. 33°, Kp.$_{13}$ 190°. (B. **32**, 1433).

**Triphenylmethylmethan** $(C_6H_5)_3CCH_3$, vgl. B. **36**, 472.

**Triphenylessigsäure** $(C_6H_5)_3.C.CO_2H$, F. 264° u. Zers. in Triphenylmethan und $CO_2$, ist ebenso wie ihre Substitutionsproducte eine sehr schwache Säure; sie ist mit den früher beschriebenen Triphenylmethancarbonsäuren (S. 483) isomer. Sie entsteht aus Trichloressigsäure mit Benzol und Aluminiumchlorid, ferner durch Leiten von $CO_2$ über Triphenylmethankalium (S. 467) bei 200°. Man stellt sie dar durch Condensation von Diphenylchloressigsäure mit Benzol und $Al_2Cl_6$ (B. **36**, 145) oder aus ihrem Nitril $(C_6H_5)_3C.CN$, F. 127°, das aus Triphenylchlor- oder -brommethan (S. 470, 471) mit $Hg(CN)_2$ (A. **194**, **260**; B. **28**, 2782) oder durch Entamidiren des Hydrocyanpararosanilins (B. **26**, 2225) gewonnen wird. **$p_3$-Triamidotriphenylessigsäurenitril**, *Hydrocyanpararosanilin* wird aus den Pararosanilinsalzen durch Erwärmen mit Alkohol und Cyankalium gewonnen, ebenso entsteht aus den Rosanilinsalzen das *Hydrocyanrosanilin*. Nach Hantzsch entstehen hierbei zunächst chinoïde Ammoniumcyanide, welche sich schon in der Lösung in die Nitrile umlagern (B. **33**, 287):

$$(NH_2.C_6H_4)_2C{:}C_6H_4{:}NH_2CN \longrightarrow (NH_2.C_6H_4)_2C(CN).C_6H_4.NH_2.$$

Die Chlorhydrate dieser Hydrocyanverbindungen zerfallen beim Erhitzen in HCl, HCN und die Rosanilinsalze.

Substituirte Triphenylessigsäuren, besonders Phenolderivate werden leicht aus Benzilsäure mit Phenolen durch Condensation mittelst Zinntetrachlorid gewonnen (B. **34**, 3080; **37**, 664):

$$(C_6H_5)_2C<^{OH}_{COOH} + C_6H_5OH \xrightarrow{SnCl_4} (C_6H_5)_2C<^{C_6H_4OH}_{COOH}.$$

**Diphenyl-p-tolylessigsäure** $CH_3[4]C_6H_4(C_6H_5)_2CCOOH$, F. 205°. **p-Oxytriphenylessigsäure** $HO[4]C_6H_4(C_6H_5)_2CCOOH$, F. 212° u. Z. m- und **p-Kresyldiphenylessigsäurelacton** $O[2]C_6H_3(CH_3)[1]C(C_6H_5)_2CO$, F. 126° und 130°. o- und **m-Hylenyldiphenylessigsäurelacton**, F. 178° u. 170°. **Thymoyl-** und **Carvacroyldiphenylessigsäure** $HO[4]C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)[1]C(C_6H_5)COOH$ etc. — Durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure gehen diese Säuren z. Th. leicht unter CO-Abspaltung in Derivate des Triphenylcarbinols (S. 470) über.

B. Sym. **Diphenylaethangruppe: Dibenzyl**, sym. *Diphenylaethan*, $C_6H_5CH_2.CH_2C_6H_5$, F. 52°, Kp. 284°, entsteht 1. aus Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$ mit Na oder Kupfer; 2. aus Aethylenchlorid oder ω-Chloraethylbenzol (A. **235**, 155) mit Benzol und $Al_2Cl_6$; 3. aus seinen sauerstoffhaltigen Abkömmlingen, Benzoïn u. a., sowie aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen Stilben und Tolan durch Reduction mit Na und Alkohol (B. **35**, 2647) oder HJ-Säure. Schliesslich wird es auch 4. durch Oxydation von Toluol mit Kaliumpersulfat erhalten (B. **32**, 2531).

Beim Erhitzen auf 500° bildet das Dibenzyl: Stilben und Tolan (s. auch Phenanthren); durch Oxydation mit $CrO_3$ oder $KMnO_4$ wird es sogleich in Benzoësäure übergeführt. Durch Nitriren von Dibenzyl entstehen zwei Dinitrodibenzyle: das p,p-**Dinitrodibenzyl**, F. 179°, bildet sich auch aus p-Nitrobenzylchlorid mit Zinnchlorür (A. **238**, 273; B. **20**, 909).

$p_2$-**Diamidodibenzyl** kann ähnlich wie das Diamidostilben zur Herstellung von Tetrazofarbstoffen dienen (C. 1899 I, 1171).

$o_2$-**Diamidodibenzyl**, F. 68°, durch Reduction von $o_2$-Diamidostilben gewonnen, gibt beim Erhitzen seines Chlorhydrats: **Imidodibenzyl** $\begin{matrix}CH_2C_6H_4\\ \vert \\ CH_2C_6H_4\end{matrix}>NH$, F. 110°, welches einen siebengliedrigen Ring enthält (A. **305**, 96).

Homologe des Dibenzyls: $o_2$-, $m_2$- und $p_2$-**Dimethyldibenzyl**, F. 66°, 82° und Kp. 296°, entstehen durch Oxydation von o-, m- und p-Xylol mit Kaliumpersulfat (B. **32**, 2531).

*α, β*-**Diphenylpropan** $C_6H_5CH(CH_3)CH_2C_6H_5$, $Kp._{28}$ 167°, durch Reduction von α-Methylstilben (S. 496). *α-,β*-**Diphenylisobutan** $C_6H_5CH_2C(CH_3)_2C_6H_5$, aus Isobutylenbromid, Benzol und $Al_2Cl_6$ (C. 1901 II, 202).

*α,β*-**Phenyltolylpropan** und *α,β*-**Phenylxylylpropan**, entstehen aus Styrol mit Xylol oder Trimethylbenzol und conc. Schwefelsäure, indem sich die homologen Benzole mit einer Methylgruppe an die ungesättigte Bindung des Styrol anlagern (B. **23**, 3269). **Diphenyldimethylaethan** $C_6H_5CH(CH_3)CH(CH_3)C_6H_5$, F. 123°, entsteht aus β-Halogenaethylbenzol $C_6H_5CHXCH_3$ mit Natrium oder Zinkstaub, sowie aus Aethylbenzol mit Persulfat (B. **26**, 1710; **32**, 434).

**Stilben, Toluylen,** sym. *Diphenylaethylen* $C_6H_5CH:CHC_6H_5$, F. 124°, Kp. 306°, krystallisirt ingrossen glänzenden (στίλβειν, glänzen), monoclinen Blättern oder Prismen. Durch Belichten seiner Lösung in Benzol wird es zu Distilben $C_{28}H_{24}$, F. 163°, polymerisirt (B. **35**, 4129). Stilben entsteht bei einer grossen Reihe von Reactionen und gehört zu den schon längere Zeit bekannten aromatischen Substanzen (Laurent 1844). Es bildet sich 1. durch Erhitzen von Benzylsulfid und Benzyldisulfid (B. **36**, 538); 2. durch Erhitzen von polymerem Thiobenzaldehyd (S. 225) auf 150° oder Destillation von Trithiobenzaldehyd mit Cu (B. **25**, 600); 3. aus Benzaldehyd oder Benzalchlorid mit Na; 4. aus Benzaldehyd und Phenylessigsäure statt der erwarteten Phenylzimmtsäure (J. pr. Ch. [2] **61**, 169). 5. Durch magnesiumorganische Synthesen entstehen Stilben und Homologe aus Benzylmagnesiumchlorid mit Benzaldehyden oder aromatischen Ketonen, indem die als Primärproducte auftretenden Benzylarylcarbinole Wasser abspalten (B. **37**, 453, 1447); 6. Aus gechlorten asymm. Diphenylaethanderivaten, wie $(C_6H_5)_2CH.CH_2Cl$ (S. 492), $(C_6H_5)_2CH.CCl_3$, entstehen Stilbene durch Erhitzen oder mittelst Zinkstaub unter Umlagerung (B. **7**, 1409; J. pr. Ch. [2] **47**, 44; B. **34**, 415; 7. aus Stilbendihalogeniden mit Cu oder KSH (B. **24**, 1776) oder CNK (B. **11**, 1219); bemerkenswerth ist ferner 8. die Bildung von Stilben durch Destillation von Fumar- oder Zimmtsäurephenylester (B. **18**, 1945):

$$C_6H_5OCOCH:CHCOOC_6H_5 \xrightarrow{-CO_2} C_6H_5CH:CHCOOC_6H_5 \xrightarrow{-CO_2} C_6H_5CH:CHC_6H_5$$

Fumarsäurediphenylester — Zimmtsäurephenylester — Stilben.

Vgl. auch den Zerfall des Chlorbenzyldesoxybenzoïns (S. 509) in Benzoylchlorid und Stilben.

Mit HJ-Säure erhitzt bildet Stilben: Dibenzyl; Halogene addiren sich unter Bildung von Stilbendihalogeniden, Halogenwasserstoffestern der Hydrobenzoïne (S. 498). Durch Chromsäure wird Benzaldehyd und Benzoësäure gebildet. Durch mehrstündiges Erhitzen des Stilbens mit Schwefel auf 250° wird es in Thionessal, Tetraphenylthiophen (s. d.) übergeführt. Beim Glühen liefert es Phenanthren (s. d.). Mit $N_2O_3$ und $N_2O_4$ vereinigt sich das Stilben zu $C_{14}H_{12}(N_2O_3)$ und $C_{14}H_{12}(N_2O_4)$; ersteres ist durch Kochen mit Eisessig unter theilweiser Zersetzung in das letztere überführbar, welches als **Diphenyldinitroaethan** $C_6H_5CH(NO_2).CH(NO_2)C_6H_5$, α-Mod. F. 236° u. Z., β-Mod. F. 150—152°, aufzufassen ist (vgl. S. 499 u. B. **34**, 3536).

**α-Methylstilben** $C_6H_5C(CH_3):CHC_6H_5$, F. 83°, $Kp._{26}$ 183°, und **α-Aethylstilben**, F. 57°, Kp 296°, aus Desoxybenzoïn mit $CH_3MgJ$ und $C_2H_5MgJ$, sowie aus Acetophenon mit $C_6H_5CH_2MgCl$ (B. **37**, 457, 1450).

Im Benzolrest substituirte Stilbene werden aus substituirten Benzyl- und Benzalchloriden, sowie durch Condensation von substituirten Benzaldehyden mit Phenylessigsäure (s. o.) gewonnen; so entsteht aus o-Chlorbenzalchlorid mit Cu: **o,o'-Dichlorstilben** $(ClC_6H_4.CH)_2$, F. 97°, aus Chlornitrobenzylchlorid mit alkoholischem Kali **Dichlordinitrostilben**, F. 294° (B. **25**, 79; **26**, 640).

o,p-**Dinitrostilben** $(NO_2)_2[2,4]C_6H_3CH:CHC_6H_5$, F. 140°, aus Benzaldehyd und o,p-Dinitrotoluol (S. 68) mittelst Piperidin gibt durch partielle Reduction mit Schwefelammon o-**Nitro-p-amidostilben**, F. 111°, mit Zinnchlorür dagegen o-**Amido-p-nitrostilben**, F. 143°, und weiterhin o,p-**Diamidostilben**, F. 120° (B. **34**, 2842). Durch Einwirkung von alkoholischem Kali (vgl. A. **305**, 103) auf o- und p-Nitrobenzylchlorid entstehen je zwei physikalisch isomere o,o'-**Dinitrostilbene**, F. 126° und 196°, und p,p'-**Dinitrostilbene**, F. 210—216° und 280—284° (B. **21**, 2072; **23**, 1959; **26**, 2232), welche durch Reduction entsprechende Diamidostilbene liefern. $p_2$-**Dinitrostilbendisulfosäure** entsteht auch durch Oxydation von p-Nitrotoluolsulfosäure mit Alkalihypochlorit; dabei bildet sich zunächst oo'-Dinitrodibenzyldisulfosäure, während bei weiterer Oxydation p-Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäure gewonnen wird (C. 1898 II, **94**; C. **1900** I, 1085). Das o,o'-**Diamidostilben**, F. (cis-) 123° und (trans-) 168°, gibt beim Erhitzen aequivalenter Mengen Chlorhydrat und Base unter Abspaltung von Anilin: *Indol* in guter Ausbeute (B. **28**, 1411; vgl. dagegen $o_2$-Diamidodibenzyl S. 495). Die Disulfosäure des $p_2$-**Diamidostilbens**, F. 227°, gibt durch Diazotiren und Combiniren mit Phenol eine Tetrazoverbindung, das *Brillantgelb*. Das Monaethylderivat des letzteren: $\begin{matrix} CHC_6H_3(SO_3H)N:NC_6H_4OH \\ \vdots \\ CHC_6H_3(SO_3H)N:NC_6H_4OC_2H_5 \end{matrix}$ bildet den substantiven Baumwoll-Farbstoff *Chrysophenin* (B. **27**, 3357). Weitere Farbstoffe s. B. **22**, R. 311 (vgl. a. Benzidinfarbstoffe S. 449), Ueber electrolytische Reduction von Nitrostilbenen zu cyclischen Azoxy- und Azostilbenen s. C. 1903 I, 1414.

o,o'-**Dioxystilben**, F. 92°, entsteht neben andern Producten aus Salicylaldehyd beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig (B. **24**, 3175).

$p_2$-**Dioxystilben**, F. 281°, aus as-Diphenoltrichloraethan $(HO[4]C_6H_4)_2CHCCl_3$, dem Condensationsproduct von Phenol mit Chloral, durch Behandlung mit Zinkstaub oder Eisenpulver erhalten, gibt beim Chloriren und Bromiren Tetrachlor- und Tetrabrom-$p_1$-dioxystilbendichlorid und -dibromid, welche den Character von Pseudophenolalkoholbromiden haben (vgl. S. 273) und mit Alkali **Tetrabrom-** und **Tetrachlorstilbenchinon** $O:(C_6Cl_2H_2):CH.CH:(C_6Cl_2H_2):O$ liefern, schwerlösliche, wie amorpher Phosphor aussehende Producte, welche in ihrem chemischen Verhalten den einfachen Methylenchinonen gleichen (A. **325**, 19).

3,4-**Methylendioxystilben** $CH_2O_2C_6H_3CH:CHC_6H_5$, F. 96°, aus Piperonal (S. 279) und Benzylmagnesiumchlorid (B. **37**, 1431).

**Tolan**, *Diphenylacetylen* $C_6H_5C:CC_6H_5$, F. 60°, wird aus Stilbendibromid beim Kochen mit alkoholischem Kali, ferner neben Diphenylvinylaethylaether (S. 492) aus as-Diphenylchloraethylen $(C_6H_5)_2C:CHCl$ mit Natriumalkoholat erhalten.

Glatter verläuft nach der letzteren Methode die Bildung substituirter Tolane: **Dimethyltolan**, F. 136°, **Dimethoxytolan**, F. 145°, entstehen aus Ditolyl- und Dianisylchloraethylen (A. **279**, 324). o,o'-**Dichlortolan**, F. 89°, aus o,o'-Dichlorstilbendichlorid.

Die Tolane addiren 2 und 4 Halogenatome und geben Tolandi- und tetrachloride (S. 503); durch Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure nehmen sie die Elemente des Wassers auf unter Bildung von Desoxybenzoïnen (S. 498). Durch Einwirkung von Salpetrigsäuregas auf Tolan entsteht α- und β-**Diphenyldinitroaethylen** $C_6H_5C(NO_2):C(NO_2)C_6H_5$, F. 186—187° und 105—107° (B. **34**, 619). $p_2$-**Diamidotolan**, F. 235°, und Umsetzungsproducte s. A. **325**, 67.

## 1. Alkohol- und Ketonabkömmlinge des Dibenzyls:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5CHOH$ | $C_6H_5CO$ | $C_6H_5CHOH$ | $C_6H_5CO$ | $C_6H_5CO$ |
| $C_6H_5CH_2$ | $C_6H_5CH_2$ | $C_6H_5CHOH$ | $C_6H_5CHOH$ | $C_6H_5CO$ |
| Stilbenhydrat, | Desoxybenzoïn, | Hydrobenzoïn, | Benzoïn, | Benzil. |

**Stilbenhydrat,** *Benzylphenylcarbinol* $C_6H_5.CH(OH).CH_2.C_6H_5$, F. 67°, entsteht durch Reduction mit Natriumamalgam aus Desoxybenzoïn, sowie aus Benzylmagnesiumchlorid mit Benzaldehyd. Aehnlich wird **Benzylphenylmethylcarbinol** $C_6H_5.C(OH)(CH_3).CH_2C_6H_5$, F. 51°, Kp.$_{15}$ 175°, aus Benzylmagnesiumchlorid mit Acetophenon oder aus Desoxybenzoïn mit $CH_3MgJ$ gewonnen; das letztere Carbinol spaltet schwerer als ersteres Wasser ab (B. **37**, 456, 1450).

**Desoxybenzoïn,** *Benzylphenylketon* $C_6H_5CH_2COC_6H_5$, F. 60° Kp. 314°. Letzteres wird durch Destillation von α-toluylsaurem mit benzoësaurem Kalk, aus α-Toluylsäurechlorid mit Benzol und $Al_2Cl_6$, durch Reduction von Benzoïn mit Zink und Salzsäure (B. **21**, 1296; **35**, 912), von Chlorobenzil und von Benzil (B. **26**, R. 585; A. **319**, 163) mit Zink und Salzsäure oder mit HJ-Säure, ferner durch Erhitzen von Monobromstilben (S. 503) mit Wasser auf 180—190° erhalten. Ein H-Atom der Methylengruppe des Desoxybenzoïns kann leicht durch Na und Alkyle vertreten werden, nicht aber das zweite (B. **21**, 1297; **23**, 2072). Methyl- Isobutyl-, Cetyldesoxybenzoïn, F. 58°, 78°, 76° (B. **25**, 2237). Desoxybenzoinoxim, F. 98°; das mit $N_2O_3$ entstehende Isonitrosodesoxybenzoïn ist identisch mit α-Benzilmonoxim (S. 501). Durch Reduction mit HJ-Säure bildet Desoxybenzoïn Dibenzyl, s. auch Stilbenhydrat.

Durch Nitriren von Desoxybenzoïn entsteht o-**Nitrodesoxybenzoïn** $C_6H_4(NO_2)CH_2COC_6H_5$, das durch Reduction α-Phenylindol $C_6H_4<^{CH}_{NH}>CC_6H_5$ liefert. **Desoxytoluïn** $CH_3C_6H_4CH_2COC_6H_4CH_3$, **Desoxyanisoïn** $CH_3OC_6H_4CH_2.COC_6H_4OCH_3$, entstehen aus den entsprechenden Tolanen (A. **279**, 335, 339) (S. 497). Durch Einwirkung von $CSCl_2$ oder $CS_2$ und Kalilauge auf Desoxybenzoïne entstehen die sog. Desaurine, welche feurig goldgelbe Krystalle bilden und sich in Schwefelsäure mit violettblauer Farbe lösen. Die Konstitution dieser Verbindungen ist noch nicht genau erkannt, das einfachste Desaurin hat vielleicht die Zusammensetzung $C_6H_5COC(CS)C_6H_5$ (B. **25**, 1731, 2239, vgl. B. **37**, 1599).

**Hydrobenzoïn,** *Toluylenglycol* $C_6H_5CH(OH)CH(OH)C_6H_5$ besitzt zwei asymmetrische C-Atome und tritt in zwei optisch inactiven Modificationen (A. **259**, 100) auf: Hydrobenzoïn, F. 134°, und Isohydrobenzoïn, F. 119°, von denen die letztere in zwei *optisch active Componenten* gespalten worden ist (s. u.). Beide Modificationen entstehen neben Benzylalkohol aus Benzaldehyd mittelst Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam, oder durch electrolytische Reduction des Benzaldehyds (B. **29**, R. 229), ferner aus Stilbendibromid oder -chlorid, wenn man diese mit essigsaurem oder benzoësaurem Silber in die Hydrobenzoïnester überführt und letztere mit alkoholischem $NH_3$ verseift. Mit essigsaurem Kali entsteht hauptsächlich Isohydrobenzoïn, mit oxalsaurem Silber Hydrobenzoïn. Neben wenig Isohydrobenzoïn entsteht Hydrobenzoïn durch Reduction von Benzoïn mit Na-amalgam (Darstellungsmethode) (A. **248**, 36). Hydrobenzoïn ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in rhombischen Tafeln, sublimirt unzersetzt, sein Diacetylester, F. 134°, entsteht auch aus Benzaldehyd und Acetylchlorid mit Zinkstaub (B. **16**, 636). Isohydrobenzoïn ist in Wasser leichter löslich und krystallisirt daraus in krystallwasserhaltigen, schnell verwitternden Prismen, sein Diacetylester ist dimorph,

Blättchen: F. 118⁰, Prismen: F. 106⁰. Durch Krystallisation aus Aether ist es gelungen, das Isohydrobenzoïn in enantimorphe, rechts- und linksdrehende Krystalle zu zerlegen (B. **30**, 1531). Durch Einwirkung von Schwefelsäure oder $P_2O_5$ entstehen aus beiden Hydrobenzoïnen neben Diphenylacetaldehyd $(C_6H_5)_2CH.CHO$ (S. 492) dimoleculare Anhydride $\begin{matrix} C_6H_5CH\text{—}O\text{—}CHC_6H_5 \\ C_6H_5CH\text{—}O\text{—}CHC_6H_5 \end{matrix}$ (?), F. 132⁰ und 102⁰. Mit $CrO_3$ oder $KMnO_4$ geben beide Hydrobenzoïne: Benzaldehyd, mit Salpetersäure: Benzoïn (B. **24**, 1776). Durch $PBr_5$ entsteht aus beiden dasselbe **Stilbendibromid** $C_6H_5CHBr.CHBrC_6H_5$, F. 237⁰, welches auch aus Stilben und Dibenzyl mit Brom erhalten wird. Aus Stilben und Brom wird neben α-Stilbendibromid, F. 237⁰, das leichter lösliche β-Stilbendibromid, F. 110⁰, erhalten, welches beim Erhitzen in die hochschmelzende Modification übergeht; letztere wird durch alkoholisches Kali in flüssiges Monobromstilben übergeführt, während die β-Modification ein festes Monobromstilben (S. 503) ergibt (B. **28**, 2693). Mit $PCl_5$ bilden beide Hydrobenzoïne α- und β-**Stilbendichlorid**, F. 192⁰ und 93⁰; die α-Verbindung entsteht auch aus Stilben mit Chlor in Chloroformlösung. Durch Erhitzen auf 200⁰ geht die β- in die α-Verbindung über.

**Diphenyloxaethylamin** $C_6H_5CH(OH)CH(NH_2)C_6H_5$, F. 163⁰, und **Isodiphenyloxaethylamin**, F. 129⁰, werden neben einander durch Reduction von Benzoïnoxim und ferner aus Benzaldehyd und Benzylamin, sowie durch Condensation von Benzaldehyd mit Glycocoll neben Phenyl-α-amidomilchsäure (S. 327) erhalten. Letztere Reaction erklärt sich durch Condensation von Benzaldehyd mit Benzylidenglycocoll in 2 Richtungen nach folgendem Schema:

$$\text{I}\ \begin{matrix} C_6H_5CH:NCHCOOH \\ HO.CHC_6H_5 \end{matrix} \leftarrow C_6H_5CH:NCH_2COOH \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5CHN:CHCOOH \\ C_6H_5CHOH \end{matrix}\ \text{II};$$

I wird in Benzaldehyd und Phenylamidomilchsäure, II in Glyoxylsäure und Diphenyloxaethylamin gespalten. Die beiden isomeren Diphenyloxaethylamine können durch ihre Benzylidenverbindungen getrennt werden. Durch salpetrige Säure werden beide in Isohydrobenzoïn übergeführt. Isodiphenyloxaethylamin ist in optisch active Componenten, $[\alpha]_D = \pm 109{,}6^0$, zerlegt worden (A. **307**, 79; B. **32**, 2377; **36**, 976).

**Diphenylaethylendiamin**, *Stilbendiamin* $C_6H_5CH(NH_2)CH(NH_2)C_6H_5$, F. 91⁰, bildet sich durch Reduction von Benzildioxim mit Na und Alkohol; es wird durch Krystallisation seines Bitartrats in zwei optisch active Componenten zerlegt (B. **28**, 3167). Durch Reduction der Diphenyldinitroaethane (S. 496) und -aethylene (S. 497) mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht **Tetraphenyldiaethylendiamin**, *Tetraphenylpiperasin* $NH[CH(C_6H_5).CH(C_6H_5)]_2NH$ (B. **34**, 627).

Das Diesoanhydrid eines o,o'-**Dioxyhydrobenzoïns** $O.C_6H_4CH.CHC_6H_4O$ wird durch Reduction von Salicylaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig in zwei Modificationen, F. 68⁰ und 114⁰, gewonnen (B. **24**, 3175).

**Benzoïn**, *Benzoylphenylcarbinol* $C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$, F. 134⁰, entsteht durch Oxydation der Hydrobenzoïne mit Salpetersäure sowie durch Condensation zweier Mol. Benzaldehyd mittelst Cyankali in wässrig-alkoholischer Lösung.

Diese Reaction (Theoretisches s. B. **25**, 293; **26**, 60) lässt sich auch auf andere aromatische Aldehyde übertragen; die so entstehenden Ketonalkohole, wie

**Anisoïn** $CH_3OC_6H_4CH(OH)COC_6H_4.OCH_3$, **Cuminoïn** u. s. w. aus Anisaldehyd, Cuminol (vgl. auch Furfurol, Phenylglyoxal), reduciren Fehling'sche Lösung, wobei sie zu den entsprechenden Benzilen (S. 502) oxydirt werden.

Durch Chromsäure wird das Benzoïn zu Benzaldehyd und Benzoësäure, durch $HNO_3$ zu Benzil oxydirt, durch Na-amalgam wird es zu Hydrobenzoïn, durch Zink und Salzsäure zu Desoxybenzoïn reducirt. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge wird Benzoïn bei Luftabschluss nicht verändert, beim Durchleiten von Luft jedoch grössten Teiles in Benzilsäure umgewandelt (S. 493); durch Erhitzen mit conc. Alkali wird es z. Th. in Benzylalkohol und Benzoësäure gespalten, bei längerer Einwirkung entsteht daneben Hydrobenzoïn, Stilbenhydrat u. a. m. (B. **35**, 1982).

Benzoïnhydrazon, F. 75⁰ (J. pr. Ch. [2] **52**, 124); Phenylhydrazone, F. 158⁰ und 106⁰ (B. **28**, R. 788); Oxim, F. 152⁰. Durch Alkohole mit HCl oder $Ag_2O$ und Alkylhaloïde wird das Benzoïn alkylirt: **Methylbenzoïn** $C_6H_5CH(OCH_3)COC_6H_5$, F. 50⁰, **Aethylbenzoïn**, F. 62⁰, **Isopropylbenzoïn**, F. 72—75⁰ (B. **26**, 2412; C. 1900 I, 454).

Der Bromwasserstoffester des Benzoïns: **Desylbromid** $C_6H_5CHBrCOC_6H_5$, F 55⁰, entsteht aus Desoxybenzoïn (s. u.) mit Brom und gibt mit Anilin **Desylanilid**, *Benzoïnanilid* $C_6H_5CH(NHC_6H_5)COC_6H_5$, F. 99⁰, das auch durch Erhitzen von Anilin mit Benzoïn entsteht; beim Erhitzen mit HCl-Anilin auf 169⁰ entsteht dagegen: **Benzoïnanilanilid** $C_6H_5CH(NHC_6H_5)C(NC_6H_5)C_6H_5$, F. 125⁰, mit Anilin und Chlorzink bei höherer Temperatur: *Diphenylindol* $\overset{NH—C_6H_4}{C_6H_5\dot{C}═\dot{C}.C_6H_5}$ (B. **26**, 1336, 2640). **Benzoïn-p-toluid** $C_6H_5CH(NHC_6H_4.CH_3)COC_6H_5$, F. 145⁰, entsteht auch durch Condensation von Benzaldehyd mit Benzilidentoluidin durch Cyankali (B. **29**, 1736; vgl. dagegen S. 226, 322 und B. **31**, 2699). Mit o-Diaminen condensirt sich das Benzoïn zu *Dihydrochinoxalin-*, mit Harnstoffen und Thioharnstoffen (A. **248**, 8) zu *Glyoxalin-*, mit Säurenitrilen zu *Oxazol*derivaten (s. d.). Ueber Condensationsproducte des Benzoïns mit Aceton s. B. **26**, 65, mit Acetophenon S. 509.

**Benzil, Dibenzoyl,** *Diphenylglyoxal* $C_6H_5COCOC_6H_5$, F. 90⁰, Kp. 347⁰, schöne gelbe Prismen, ist das am leichtesten zugängliche α-Diketon; es entsteht aus Stilbenbromid beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd und wird aus Benzoïn durch Erwärmen mit conc. Salpetersäure gewonnen.

Mit Hydrazinhydrat liefert Benzil: **Hydrazibenzil** $C_6H_5C(N_2H_2).COC_6H_5$ und **Bishydrazibenzil** $C_6H_5C(N_2H_2).C(N_2H_2)C_6H_5$, welche durch Oxydation **Azobenzil** $C_6H_5C(N_2).COC_6H_5$ und **Bisazobenzil** $C_6H_5C(N_2).C(N_2)C_6H_5$ geben (B. **29**, 775). Das **Benzilosazon** $(C_6H_5)_2C_2(NNHC_6H_5)_2$, F. 225⁰, gibt durch Erhitzen Triphenylosotriazol (A. **232**, 230; B. **26**, R. 198); eine isomere Modification des Benzilosazons, F. 208⁰, wird durch Einwirkung von Jod und Natriumaethylat oder von Luft in alkalisch-alkoholischer Lösung auf Benzalphenylhydrazon erhalten; auf analoge Weise sind auch Abkömmlinge dieses Osazons dargestellt worden, es geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die höher schmelzende Form über (B. **29**, R. 863; **35**, 3519; A. **305**, 170; **324**, 310).

Durch Einwirkung von 1 Mol. Hydroxylamin auf Benzil entstehen zwei isomere Monoxime, α-F. 134⁰, γ-F. 113⁰. Mit HCl und Eisessig, durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt, oder Erhitzen mit Alkohol auf 100⁰ geht das α- in γ-Monoxim über; ersteres bildet mit Hydroxylamin α-, letzteres γ-

Benzildioxim (B. **22**, 540, 709); über das Verhalten gegen Phenylhydrazin vgl. B. **26**, 792, R. **52**. Beim Erhitzen zerfallen beide Monoxime in Benzonitril und Benzoësäure; durch Zinnchlorür und Salzsäure wird Benzoïnoxim zu **Desylamin** $C_6H_5CH(NH_2)COC_6H_5$, F. 109°, reduzirt (B. **35**, 2740). Interessant ist das Verhalten der Benzilmonoxime bei der sog. Beckmann-schen Oximumlagerung mittelst $PCl_5$: α-Monoxim (1) liefert dabei Benzoylbenzimidchlorid (2), das leicht in Benzonitril und Benzoylchlorid zerfällt-γ-Monoxim (3) dagegen Benzoylameisensäureanilidchlorid (4) (A. **296**, 279):

(1) $\underset{\ddot{N}OH}{C_6H_5CCOC_6H_5}$ → (2) $\underset{\ddot{N}COC_6H_5}{C_6H_5CCl}$; (3) $\underset{HO\ddot{N}}{C_6H_5CCOC_6H_5}$ → (4) $\underset{C_6H_5\ddot{N}}{ClCCOC_6H_5}$

Es hat also im ersten Fall der Hydroxylrest mit dem Phenylrest, im zweiten mit dem Benzoylrest den Platz gewechselt, woraus man die oben angenommene Configuration der Monoxime gefolgert hat.

Durch Einwirkung von 2 Mol. Hydroxylamin auf Benzil entstehen zwei Benzildioxime, α-F. 237°, β-F. 207°; ein drittes γ-Dioxim, F. 163°, entsteht aus γ-Benzilmonoxim. Am beständigsten ist das β-Dioxim, in welches die beiden anderen leicht übergehen Unter bestimmten Bedingungen (A. **274**, 33) lagert sich das γ- in α-Dioxim um.

Mit Säureanhydriden entstehen drei verschiedene Ester: Benzildioximdiacetate, α-F. 148°, β-F. 124°, γ-F. 114°; während α- und β-Diacetat mit Natronlauge zu den Oximen verseift werden, gibt γ-Acetat damit das Anhydrid $\begin{matrix} C_6H_5C{=}N \\ C_6H_5C{=}N \end{matrix}\!\!>\!O$, *Diphenylfurazan* (s. d.), das auch aus allen drei Dioximen durch $H_2O$-Abspaltung entsteht; durch Oxydation mit alkalischem Ferridcyankalium geben alle drei Dioxime das Hyperoxyd $\begin{matrix} C_6H_5C{=}N{-}O \\ C_6H_5C{=}N{-}O \end{matrix}$, F. 114°, das beim raschen Destilliren in 2 Mol. Phenylcyanat zerfällt.

Ein geschlossenes Bild gibt auch hier das Verhalten der drei Dioxime bei der Beckmann'schen Umlagerung, welche durch die Annahme, dass die Oximhydroxyle stets mit den nächstliegenden Atomgruppen die Plätze wechseln, zu einem Formelausdruck der vorliegenden Isomerie führt (A. **274**, 1):

I. α-Benzildioxim liefert mit $PCl_5$ unter Platzwechsel erst des einen und dann auch des anderen Hydroxyls Chloride, welche in die Anhydride: *Dibenzenylazoxim* (s. d.) und *Diphenyloxybiazol* (s. d.) übergeführt werden können, deren Hydrate der Uebersichtlichkeit wegen im folgenden Schema angedeutet sind:

$$\begin{matrix} C_6H_5C{-\!-\!-}CC_6H_5 \\ \ddot{N}OH\quad HO\ddot{N} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5CO|H\quad HO|N \\ \ddot{N}{-\!-\!-}\ddot{C}C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N{-\!-\!-}N \\ C_6H_5\ddot{C}O|H\quad HO|\ddot{C}C_6H_5 \end{matrix}$$

α-Benzildioxim — Dibenzenylazoxim — Diphenyloxybiazol.

II. γ-Benzildioxim liefert in erster Phase ebenfalls Dibenzenylazoxim, durch zweimaligen Platzwechsel aber *Phenylbenzoylharnstoff*:

$$\begin{matrix} C_6H_5C{-\!-\!-}CC_6H_5 \\ HO\ddot{N}\quad HO\ddot{N} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HO.C{-\!-\!-}N \\ C_6H_5\ddot{N}\quad HO\ddot{C}C_6H_5 \end{matrix}$$

γ-Benzildioxim — Phenylbenzoylharnstoff (Pseudoform).

III. β-Dioxim liefert durch zweimaligen Platzwechsel *Oxanilid:*

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5C\text{——}CC_6H_5 & & HOC\text{——}COH \\ HO\ddot{N} \quad \ddot{N}OH & \longrightarrow & C_6H_5\ddot{N} \quad \ddot{N}C_6H_5 \\ \beta\text{-Benzildioxim} & & \text{Oxanilid (Pseudoform).} \end{array}$$

Nicht in Uebereinstimmung mit dieser Configuration der Dioxime ist der leichte Uebergang des γ-Diacetats in das Furazan, den man eher von dem α-Diacetat erwarten sollte.

Bemerkenswerth ist die Analogie der Benzildioxime mit den Osazonen des Dioxobernsteinsäureesters (s. Bd. I.). Auch die letzteren treten in drei Isomeren auf, von denen eines stabil, die beiden anderen labil sind, so dass die Annahme der gleichen Isomerieursache für beide Fälle nahe liegt. (B. **28**, 64.)

Beim Erhitzen mit Anilin auf 200⁰ liefert Benzil: Benzilmonanil $C_6H_5CO.C(NC_6H_5)C_6H_5$, F. 106⁰, bei Zugabe von $P_2O_5$, Benzildianil $C_6H_5C(NC_6H_5)C(NC_6H_5)C_6H_5$, F. 142⁰ (B. **25**, 2600; **26**, R. 700). Als o-Diketon ist Benzil besonders zur Bildung heterocyclischer Ringe befähigt. Mit Aethylendiamin condensirt es sich zu einem *Dihydropyrazin*derivat, mit Orthodiaminen zu *Chinoxalinen*, mit o-Amidodiphenylamin zu einer sog. *Stilbazoniumbase* (s. d.), mit Harnstoffen und Thioharnstoffen zu sog. *Ureïnen* und *Diureïnen*, mit Semicarbazid zu *Oxydiphenyltriazin* u. a. m. Durch Reduction mit HJ-Säure wird es in Desoxybenzoïn übergeführt, durch Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt. Beim Stehen mit Cyankali und Alkohol erleidet es Spaltung in Benzoësäure und Benzaldehyd.

Ueber Condensation von Benzil mit Aceton, Malonsäureester, Acetessigester, Lävulinsäure u. a. m. (vgl. S. 15, 18 und B. **28**, R. 465; **29**, R. 645, 865; C. 1897 I, 596; 1903 I, 877.

Wichtig ist die Umlagerung des Benzils in Benzilsäure (S. 493) beim Schmelzen mit KOH oder Kochen mit alkoholischem Kali:

$$C_6H_5COCOC_6H_5 \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2C(OH)COOH.$$

Mit Phosphorpentachlorid bildet das Benzil **Chlorobenzil** $C_6H_5COCCl_2C_6H_5$, F. 61⁰, und weiterhin **Tolantetrachlorid** $C_6H_5CCl_2CCl_2C_6H_5$, F. 163⁰; letzteres wird auch synthetisch durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Kupfer gewonnen; beim Erhitzen mit Eisessig oder Schwefelsäure liefert es Benzil.

Wie Benzil aus Benzoïn, entstehen: **Anisil** $(CH_3O.C_6H_4CO)_2$. F. 133⁰; **Cuminil** $(C_3H_7.C_6H_4CO)_2$, F. 84⁰ aus Anisoïn und Cuminoïn (S. 500) mit Salpetersäure; Anisil und ein **Hexamethoxybenzil** $[(CH_3O)_3C_6H_2CO]_2$, F. 189⁰, sind auch durch alkalische Reductionsmittel aus Anisamid und Trimethylgallamid erhalten worden (B. **24**, R. 523). Beim Schmelzen mit Kali bilden diese Benzile: *Anisilsäure, Cuminilsäure, Hexamethoxybenzilsäure* (S. 494).

Die Osazone verschiedener substituirter Benzile wie *Salicil, Cuminil, Anisil, Piperil* sind ähnlich wie das Benzilosazon (S. 500) selber durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf die alkalisch-alkoholischen Lösungen der Phenylhydrazone der entsprechenden Aldehyde: Salicylaldehyd, Piperonal u. s. w. erhalten worden (A. **308**, 1).

2. **Alkoholabkömmlinge des Stilbens** sind in freiem Zustande nicht bekannt; beim Verseifen ihrer Ester erhält man vielmehr isomere Ketone (vgl. Phenylvinylalkohole, S. 350):

Bromstilben $C_6H_5CBr:CHC_6H_5 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CO.CH_2C_6H_5$ Desoxybenzoïn

Isobenzil $C_6H_5C(OCOC_6H_5):C(OCOC_6H_5)C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CO.CH(OH)C_6H_5$ Benzoïn.

Indessen reagirt das Benzoïn in vielen Fällen so, als ob es ein ungesättigtes Glycol der Formel $C_6H_5C(OH):C(OH)C_6H_5$ wäre; z. B. liefert es mit Mercaptanen Aether des entsprechenden Dithioglycols: **Dithioaethylstilben** $C_6H_5C(SC_2H_5):C(SC_2H_5)C_6H_5$, F. 105° (B. **35**, 506).

**Monochlorstilben** $C_6H_5CH:CClC_6H_5$, Oel, Kp. 320—324°, entsteht aus Desoxybenzoïn mit $PCl_5$, sowie aus Stilbendichlorid mit alkohol. Kali; es wird durch Kochen mit Eisessig in eine isomere Modification, F. 54°, übergeführt, mit Chlor und Brom liefert es **Chlorstilbendichlorid** $C_6H_5CCl_2.CHClC_6H_5$, F. 103° und **Chlorstilbendibromid**, F. 127° (C. 1897 I, 858); ähnlich verhält sich das aus Methyldesoxybenzoïn gewonnene: **Methylchlorstilben** $C_6H_5C(CH_3):CClC_6H_5$, Oel und F. 118° (B. **25**, 2237; **29**, R. 34). **Monobromstilben**, F. 31°, entsteht aus dem β-Stilbendibromid (S. 499) mit alkohol. Kali, während das α-Stilbendibromid ein Bromstilben, F. 19° gibt; durch Erhitzen geht das ölige in das feste Isomere über; auch wird letzteres durch weitere Einwirkung von Kali leichter in Tolan übergeführt als das niedriger schmelzende Isomere. Dieses besitzt daher wahrscheinlich die Synconfiguration (B. **28**, 2700). Durch Reduction mit Zink und Alkohol liefert dieses Iso-Bromstilben neben dem gewöhnlichen festen Stilben ein flüssiges Isostilben, $Kp._{12}$ 139—145°, welches leicht in das feste Stilben übergeht (C. **1901** I, 463).

**Diacetyldioxystilben**, *Stilbenglycoldiacetat* $C_6H_5C(OCOCH_3):C(OCOCH_3)C_6H_5$, α-Modification, F. 153°, β-Mod. F. 110°, entsteht bei der Reduction von Benzil in Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure mit Zinkstaub (A. **306**, 142).

**Isobenzil**, *Stilbenglycoldibenzoat* $C_6H_5C(OCOC_6H_5):C(OCOC_6H_5)C_6H_5$, F. 156°, wird durch Einwirkung von Natrium auf die aetherische Lösung von Benzoylchlorid gewonnen, ist polymer mit Benzil; durch Verseifen mit Alkali wird es in Benzoësäure und Benzoïn gespalten (B. **24**, 1264).

**Dichlorstilben**, *Tolandichlorid* $C_6H_5CCl:CClC_6H_5$, zwei Modificationen: α-F. 143°, β-F. 63°, beide entstehen durch Addition von Chlor an Tolan, oder durch Reduction von Tolantetrachlorid mit Eisen und Essigsäure, sowie aus Chlorstilbendichlorid (s o.) mit Kali: ebenso entsteht **Chlorbromstilben** $C_6H_5CCl:CBrC_6H_5$, F. 174°, aus Chlorstilbendibromid. **Dibromstilben**, α-F. 208°, β-F. 64°, aus Tolan mit Brom. Ueber $p_2$-Dioxyderivate des Dichlorstilbens und Ueberführung derselben in *Methylenchinone* der Dibenzylreihe vgl. S. 273 und J. pr. Ch. [2] **59**, 228; A. **325**, 67.

3 **Carbonsäuren der Dibenzylgruppe** zerfallen a) in solche, welche die Carboxylgruppe in den Benzolresten, und b) solche, welche sie in der Seitenkette enthalten; diphenylirte Fettsäuren. Zu der ersten Gruppe gehören hauptsächlich eine Reihe von o-Carbonsäuren, welche durch Phtalsäureanhydridcondensationen entstehen:

a) o-**Desoxybenzoïncarbonsäure** $C_6H_5.CH_2.COC_6H_4COOH(+H_2O)$, F. 75°, entsteht durch Kochen mit Alkalien aus dem entsprechenden Lacton, **Benzylidenphtalid**, *Benzalphtalid* $C_6H_4CH:\overline{CC_6H_4COO}$, F. 99°, das durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenylessigsäure unter $CO_2$-Abspaltung gewonnen wird. Das Benzalphtalid kann durch Vermittlung des Nitrobenzalphtalides umgelagert werden in **Isobenzalphtalid** $C_6H_5\overline{C:CHC_6H_4COO}$,

F. 91°, das Anhydrid der β,o-**Desoxybenzoïncarbonsäure** $C_6H_5CO.CH_2C_6H_4$ COOH, F. 163°. Letztere wird auch aus Homophtalsäureanhydrid (S. 311), Benzol und $Al_2Cl_6$ (B. **31**, 377), sowie durch Spaltung von β-Phenylhydrindon (S. 524) mit Natronlauge erhalten. — Eine andere Umlagerung erleidet das Benzalphtalid unter dem Einfluss von Natriumalkoholat, wobei das Natriumsalz des β-Phenyldiketohydrindens (S. 525) gebildet wird:

$$C_6H_5C{:}CC_6H_4COO \longleftarrow C_6H_5CH{:}CC_6H_4COO \longrightarrow C_6H_5CH\,COC_6H_4CO$$

Isobenzalphtalid — Benzalphtalid — Phenyldiketohydrinden.

Durch Einwirkung von Hydrazin auf Benzalphtalid erhält man **Benzylphtalazon** $\overset{N\,——\,NH}{C_6H_5CH_2\dot{C}C_6H_4\dot{C}O}$, das durch Reduction mit Eisessig und Zink in **Benzylphtalimidin** $C_6H_5CH_2.CHC_6H_4CO\text{-}NH$, F. 137°, übergeht. Letzteres wird auch durch Reduction von Benzalphtalimidin gewonnen (B. **29**, 1434, 2743). Homologe des Benzalphtalids s. B. **32**, 1104 u. a. O.

Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Homophtalsäure und Natriumacetat wird o,o-**Desoxybenzoïndicarbonsäure** $COOH.C_6H_4CH_2COC_6H_4COOH$, F. 239°, erhalten (B. **24**, 2820).

Durch Reduction der Desoxybenzoïnmono- und -dicarbonsäure entstehen **Dibenzylmono- und -dicarbonsäure**, F. 131° und 225°. Durch Oxydation von o-Desoxybenzoïncarbonsäure wird o-**Benzilcarbonsäure** $C_6H_5COCOC_6H_4$ COOH in zwei Modificationen, einer g e l b e n, F. 141°, und einer w e i s s e n, F. 125—130°, gewonnen (B. **23**, 1344, 2079; **29**, 2745; C. 1898 II, 481).

o,o-**Benzildicarbonsäure**, *Diphtalylsäure* $(COOHC_6H_4CO)_2$ oder $OCOC_6H_4C(OH).C(OH)C_6H_4COO$, F. 273°, gibt mit Acetylchlorid ein D i a c e t y l derivat; die sauren Ester der Säure sind wie diese selber farblos, während die neutralen Ester gelb gefärbt sind. Die Diphtalylsäure entsteht bei der Oxydation von Chrysochinon oder Chrysoketon (s. d.); (A. **311**, 264); ferner aus Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub und Essigsäure und darauffolgende Oxydation oder durch Oxydation von:

**Diphtalyl** $OOCC_6H_4C{:}CC_6H_4COO$, F. 334°, das durch Erhitzen von Phtalonsäure (S. 341), durch Condensation von Phtalid (S. 398) und Phtalsäureanhydrid mittelst Natriumacetat, ferner von 2 Mol. Phtalaldehydsäureester mittelst Cyankali gewonnen wird (vgl. Bildung des Benzoïns S. 499). Aehnlich bildet sich durch Condensation von Opiansäureester (S. 302): **Tetramethoxydiphtalyl** $OOCC_6H_2(OCH_3)_2C{:}CC_6H_2(OCH_3)_2COO$, (B. **24**, R. 820; vgl. B. **26**, 540).

**Dithiodiphtalyl** $SCO.C_6H_4C{:}CC_6H_4COS$, grüngelbe Nadeln, F. 333°, s. B. **31**, 2646.

Durch Condensation zweier Molecüle Phtalaldehydsäure mit methylalkoholischem Ammoniak entsteht: **Dihydrodiphtalyldiimid** $NH.COC_6H_4CH.CHC_6H_4CO.NH$, F. 284° u. Zers., ein Körper, der mit dem Indigoweiss isomer ist (vgl. B. **29**, 2745).

**Hydrodiphtalyllactonsäure** $HOOCC_6H_4CH_2.CHC_6H_4COO$, F. 198°, entsteht beim Erhitzen von Homophtalsäure auf 230° (B. **31**, 376).

b) **Dibenzylcarbonsäure**, *α-Phenylhydrozimmtsäure*, *α,β-Diphenylpropionsäure*, *Benzylphenylessigsäure* $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)COOH$, entsteht durch Reduction von Phenylzimmtsäure; sie tritt in drei physikalisch Isomeren auf:

F. 95°, 89°, 82° (Kp. 335°) (B. **25**, 2017); ihr Nitril entsteht durch Benzylirung von Benzylcyanid. **α-Phenyl-o-amidohydrozimmtsäure**, F. 148°, durch Reduction von α-Phenyl-o-nitrozimmtsäure (s. u.) gewonnen (B. **28**, R. 391), geht leicht in ihr Lactam, das β-Phenylhydrocarbostyril $C_6H_4<{CH_2-CHC_6H_5 \atop NH-CO}$, F. 174°, über.

**Stilbencarbonsäure**, *α-Phenylzimmtsäure* $C_6H_5CH:C(C_6H_5)CO_2H$, F. 172°, wird durch Condensation von Benzaldehyd mit Phenylessigsäure erhalten, neben der Allophenylzimmtsäure, F. 137° (C. 1897 II, 663); erhitzt man die Componenten ohne Condensationsmittel auf höhere Temperatur, so wird unter $CO_2$-Abspaltung Stilben gebildet (J. pr. Ch. [2] **61**, 171). **Phenylzimmtsäurenitril**, *Benzalbenzylcyanid*, F. 86°, aus Benzylcyanid, Benzaldehyd und Natriumaethylat. Die Phenylzimmtsäure gibt durch Reduction α-Phenylhydrozimmtsäure, addirt aber nicht Brom; durch Einwirkung von Brom auf das Na-Salz entsteht Bromstilben (B. **26**, 659). Die **α-Phenyl-o-amidozimmtsäure**, F. 186°, das Reductionsproduct der durch Condensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Phenylessigsäure erhaltenen **α-Phenyl-o-nitrozimmtsäure**, gibt durch Schütteln ihrer Diazoverbindung mit Cu-Pulver: β-Phenanthrencarbonsäure (s. d.) (B. **29**, 496). Das Nitril der Phenyl-o-amidozimmtsäure lagert sich sehr leicht in *α-Amido-β-phenylchinolin* (s. d.) um, so dass man bei den Synthesen letzteres statt des Nitrils erhält (B. **32**, 3399). — Das Lacton der Phenyl-o-oxyzimmtsäure: **α-Phenylcumarin** $C_6H_4\left\{{[1]CH:CC_6H_5 \atop [2]O-CO}\right.$, F. 140°, entsteht aus Salicylaldehyd und Phenylessigsäure (J. pr. Ch. [2] **61**, 178) m- und p-**Oxybenzalbenzylcyanid** $HOC_6H_4CH:C(CN)C_6H_5$, F. 107° u. 192° (B. **34**, 3081).

**α-Stilbenmethylketon**, 3,4-*Diphenylbutenon*-2 $C_6H_5CH:C(C_6H_5)COCH_3$, F. 51°, aus Benzaldehyd und Phenylaceton mit HCl-Gas, addirt kein Brom, gibt aber durch Reduction mit Na-amalgam 3,4-**Diphenylbutanon** $C_6H_5CH_2.CH(C_6H_5)COCH_3$, Kp. 310° (M. **22**, 659).

**Stilbenpropionsäure**, *γ,δ-Diphenylallylessigsäure* $C_6H_5CH:C(C_6H_5).CH_2.CH_2COOH$, F. 106°, aus α-phenylglutarsaurem Natron mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid (B. **34**, 4177).

**Desylessigsäure**, *β,β-Phenylbenzoylpropionsäure* $C_6H_5COCH(C_6H_5)CH_2COOH$, F. 161°, wird aus Desoxybenzoïnnatrium und Bromessigester in Form ihres Esters erhalten (A. **319**, 164). Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure in der Kälte gibt die Säure *labiles* **Diphenyl-$\Delta^2$-crotolacton**, F. 100°, $C_6H_5C:C(C_6H_5)CH_2COO$, welches beim Kochen mit Essigsäureanhydrid oder durch Alkalien in das *stabile* **Diphenyl-$\Delta^1$-crotolacton**, F. 152°, $C_6H_5CH.C(C_6H_5):CHCOO$ übergeht. Beide Lactone geben mit Alkali wieder Desylessigsäure; durch Einwirkung von Permanganat oder Brom erhält man aus dem stabilen Diphenylcrotolacton **Desylenessigsäure** $C_6H_5CO.C(C_6H_5):CHCOOH$, F. 139°, welche auch aus Desylenmalonsäureester, dem Condensationsproducte von Benzil mit Malonester dargestellt worden ist (A. **319**, 155). Die Desylessigsäure bezw. das stabile Diphenylcrotolacton entstehen auch aus dem **Diphenyl-α-ketobutyrolacton** (1), dem Condensationsproducte von Phenylbrenztraubensäure (S. 332) und Benzaldehyd, welches bei der Reduction zunächst ein Oxylacton (2) und aus letzterem durch Wasserabspaltung Diphenylcrotolacton (3) liefert (B. **31**, 2218; **36**, 2344):

$$(1)\ {C_6H_5CH.CH(C_6H_5) \atop O\text{———}CO-}>CO \rightarrow (2)\ {C_6H_5CH.CH(C_6H_5) \atop O\text{———}CO-}>CHOH \rightarrow (3)\ {C_6H_5CH.C(C_6H_5) \atop O\text{———}CO-}>CH.$$

**Dibenzyldicarbonsäure, sym. Diphenylbernsteinsäure** $\begin{matrix} C_6H_5CHCOOH \\ C_6H_5CHCOOH \end{matrix}$ tritt gleich den sym. Dialkylbernsteinsäuren (Bd. I) in zwei isomeren Modificationen auf: α-Säure (+$H_2O$), F. 185° (wasserfrei 220°), wird durch Condensation von 2 Mol. Phenylbromessigester mit CNK, sowie aus der Stilbendicarbonsäure mit NaHg neben der β-Säure, F. 229°, gewonnen; beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° geht die α-Säure in die β-Säure über. Mit Acetylchlorid gibt die α-Säure leicht, die β-Säure schwierig ein Anhydrid: α-F. 116°, β-F. 112° (B. **28**, 117, R. 574; A. **259**, 61). Die Nitrile $C_6H_5CH(CN)CH(CN)C_6H_5$, α-F. 160°, β-F. 240°, entstehen durch Condensation von Phenylacetonitril mit Mandelsäurenitril durch Cyankali (B. **25**, 289; **26**, 60); beim Verseifen geben beide Nitrile β-Säure.

**Stilbendicarbonsäure, Diphenylmaleïnsäure** zerfällt, wenn sie aus ihren Salzen frei gemacht wird, ähnlich den Dialkylmaleïnsäuren (Bd. I), sogleich in Wasser und ihr Anhydrid $\begin{matrix} C_6H_5C.CO \\ C_6H_5C.CO \end{matrix}\!\!>\!O$, F. 155°. Letzteres condensirt sich wie Phtalsäureanhydrid mit Phenylessigsäure leicht zu **Benzaldiphenylmaleïd** $\begin{matrix} C_6H_5C_C{-}CHC_6H_5 \\ C_6H_5C_CO{>}O \end{matrix}$, das sich dem Benzalphtalid (S. 503) ganz analog verhält (B. **24**, 3854). Die Salze der Diphenylmaleïnsäure entstehen durch Verseifen mit alkohol. Kali aus dem Nitril: **Dicyanstilben** $C_6H_5C(CN){:}C(CN)C_6H_5$, F. 158°, welches man aus Phenylchloracetonitril mit CNK oder $NaOC_2H_5$ oder aus Phenylacetonitril mit Natriumalkoholat und Jod gewinnt (B. **25**, 285, 1680).

Ein Abkömmling der β,γ-**Diphenylglutarsäure**, *Dibenzylessigcarbonsäure* $C_6H_5CH(COOH)CH(C_6H_5)CH_2COOH$ wird durch Addition von Benzylcyanid an Zimmtester erhalten (B. **33**, 2006). **Stilbenbernsteinsäure**, *γ-Benzyliden-γ-phenylbrenzweinsäure* $C_6H_5CH{:}C(C_6H_5)CH{<}\begin{matrix} COOH \\ CH_2COOH \end{matrix}$ entsteht durch Condensation von Desoxybenzoïn (S. 498) mit Bernsteinsäureester und Natriumalkoholat. Mit Brom gibt die Säure eine Bromlactonsäure, welche beim Erhitzen eine ungesättigte Lactonsäure $C_6H_5CH.C(C_6H_5){:}C(COO)CH_2COOH$ und ein Dilacton $C_6H_5CH.C(C_6H_5).CH(COO)CH_2COO$ liefert (A. **308**, 156).

Ein Abkömmling des Dibenzyls ist auch das 4,5-**Diphenyloctan-2,7-dion**, *α,β-Diacetonyldibenzyl* $\begin{matrix} C_6H_5CH.CH_2COCH_3 \\ C_6H_5CH.CH_2COCH_3 \end{matrix}$, F. 161°, Kp. 335—340°, welches aus 2 Mol. Benzylidenaceton bei der Reduction in schwach saurer oder neutraler Lösung entsteht. Homologe Diketone entstehen aus homologen Benzylidenketonen durch Reduction (B. **29**, 380, 2121; **35**, 966).

**C. Tri- und Tetra- und Hexaphenylaethangruppe: Triphenylaethan** $(C_6H_5)_2CHCH_2C_6H_5$, Kp. 348° (B. **37**, 1455) durch Reduction von

**Triphenylaethylen**, *α-Phenylstilben* $(C_6H_5)_2C{:}CHC_6H_5$, F. 68°, $Kp._{14}$ 221°, durch Wasserabspaltung des **Benzyldiphenylcarbinols** $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2C_6H_5$, F. 89°, welches aus Benzylmagnesiumchlorid und Benzophenon entsteht und sich auch aus Desoxybenzoïn oder Phenylessigester mit 1 bez. 2 Mol. $C_6H_5MgBr$ bildet (B. **37**, 1429, 1455).

**Triphenylaethanon** oder *Triphenylvinylalkohol* $(C_6H_5)_2CHCOC_6H_5$ oder $(C_6H_5)_2C{:}C(OH)C_6H_5$, F. 136°, entsteht durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Chloral, auf Dichlor- oder auf Trichloracetylchlorid (B. **29**, R. 992; A. **296**, 219). Es wird durch $MnO_4K$ in Benzophenon und

Benzoësäure, durch alkohol. Kali in Diphenylmethan und Benzoësäure gespalten. Mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid liefert es: Triphenylvinylacetat und -benzoat, Abkömmlinge der Alkoholform. Mit Brom in $CS_2$ gibt es **Triphenylbromaethanon** $(C_6H_5)_2CBrCOC_6H_5$, F. 97°, in Eisessig dagegen unter Ersatz des Br durch OH **Triphenyloxyaethanon**, *Phenylbenzoïn* $(C_6H_5)_2C(OH)COC_6H_5$, F. 84°, welches auch durch Oxydation des Triphenylaethanons mit Salpetersäure erhalten wird (B. **32**, 650). Mit Phenylhydrazin reagirt das Triphenylaethanon nicht, mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkohol. Lösung entsteht infolge eines Oxydationsprozesses: **Triphenylaethoxyaethanon** $(C_6H_5)_2C(OC_2H_5).COC_6H_5$, welches durch Spaltung mit Kali in Benzhydrolaether und Benzoësäure zerfällt. Durch Reduction des Triphenylaethanons oder seines Bromirungsproductes erhält man **Triphenylaethanol** $(C_6H_5)_2CHCH(OH)C_6H_5$ *Benzhydrylphenylcarbinol*, F. 87°, isomer mit Benzyldiphenylcarbinol (s. oben S. 506) (C. 1897 II, 661). **Triphenylaethylenglycol** $(C_6H_5)_2C(OH)CH(OH)C_6H_5$ vgl. B. **36**, 1953.

**Triphenylmethylaethan,** *α,α,β-Triphenylpropan* $(C_6H_5)_2CHCH(CH_3)C_6H_5$ ist wahrscheinlich das aus Diphenylindon (S. 522) durch Reduction mit Phosphor und HJ-Säure entstehende Product. Das Diphenylindon entsteht als Nebenproduct bei der Condensation von Benzophenonchlorid mit Phenylessigester zu:

**Triphenylacrylsäureester** $(C_6H_5)_2C{:}C(C_6H_5)COOR$. Die entsprechende Säure, F. 213°, wird auch aus ihrem Nitril, F. 163°, dem Condensationsproduct von Benzophenonchlorid und Benzylcyanid erhalten (B. **28**, 2784, **29**, 2841; vgl. B. **34**, 1963). Durch Schmelzen mit Kali erhält man aus dem Diphenylindon eine mit Triphenylacrylsäure isomere Säure, F. 186°, welche wahrscheinlich **α,β-Diphenylvinyl-o-benzoësäure** $COOH[2]C_6H_4C(C_6H_5){:}CHC_6H_5$ ist. Beide Säuren werden durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ wieder in Diphenylindon übergeführt (B. **30**, 1282).

**Tetraphenylaethan** $(C_6H_5)_2CH.CH(C_6H_5)_2$, F. 209°, Kp. 379—383°, wird durch Erhitzen von Benzophenon (S. 460) oder Benzhydrolchlorid $(C_6H_5)_2CHCl$ (S. 457) mit Zink und von Thiobenzophenon (S. 460) mit Kupfer erhalten, ferner durch Reduction von Tetraphenylaethylen mit Na und Alkohol, von Benzpinakon oder Benzpinakolin (s. u.) mit HJ und Phosphor, sowie durch Condensation von Stilbenbromid, von Tetrabromaethan oder von Chloral mit Benzol und $Al_2Cl_6$ (B. **18**, 657; **26**, 1952; A. **296**, 221).

**Tetraphenylaethylen** $(C_6H_5)_2C{:}C(C_6H_5)_2$, F. 221°, entsteht neben Tetraphenylaethan aus Benzophenon mit Zink, ferner durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Silber; oder mit Zinkstaub neben den Benzpinakolinen (B. **29**, 1789); beide Kohlenwasserstoffe werden durch Oxydation in 2 Mol. Benzophenon gespalten.

Alkohole der Tetraphenylaethangruppe sind die Pinakone des Benzophenons und seiner Homologen, welche wie die Pinakone der Fettreihe aus den Ketonen mit nascirendem Wasserstoff neben den secundären Alkoholen entstehen:

**Benzpinakon,** *Tetraphenylaethylenglycol* $(C_6H_5)_2C(OH)C(OH)(C_6H_5)_2$, F. 185°, zersetzt sich beim Schmelzen in Benzophenon und Benzhydrol, eine Spaltung, die es auch beim Kochen mit alkohol. Kali erleidet. Es wird aus Benzophenon mit Zk und Schwefelsäure, oder durch Zersetzung von Natriumbenzophenon (B. **25**, R. 15) oder durch Condensation von Oxalsäuremethylester mit 4 Mol. $C_6H_5MgBr$ (C. 1903 I, 967) erhalten. Die aus dem Pinakon durch Wasserabspaltung mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure bei 200°, oder

direct aus Benzophenon mit Zinkstaub oder Acetylchlorid gewonnenen **Benzopinakoline**, α-F. 235⁰, β-F. 179⁰, sind ihrer Structur nach noch nicht mit Sicherheit erkannt (B. **24**, R. 664).

**Tetraphenylaethandicarbonsäure, Tetraphenylbernsteinsäure** $\frac{(C_6H_5)_2CCOOH}{(C_6H_5)_2CCOOH}$, F. 261⁰ unter Zers., ihr Aethylester, F. 89⁰, entsteht aus Diphenylchloressigester mit Silber (B. **22**, 1538), ihr Nitril, F. 215⁰, wird aus Diphenylessigsäurenitril mit Natrium und Jod gewonnen.

Das Dilacton einer **Benzpinakon-o₂-dicarbonsäure** $OCOC_6H_4C(C_6H_5)$. $C(C_6H_5)C_6H_4COO$, F. 265⁰, entsteht beim Kochen von o-Benzoylbenzoësäure (S. 465) mit HJ-Säure und Phosphor (B. **29**, R. 498.

**Hexaphenylaethan** $(C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3$, F. 231⁰, ist ein sehr beständiger Körper, welches höher wie Schwefel kocht; es entsteht aus Triphenylcarbinol oder dessen Chlorid durch Reduction mit Zink und Zinnchlorür, Salzsäure und Eisessig, sowie aus dem sog. Triphenylmethyl (S. 470) durch Einwirkung von Salzsäure (B. **35**, 2877; **36**, 376).

**D. ω,ω-Diphenylpropangruppe: Dibenzylmethan**, *α,γ-Diphenylpropan* $C_6H_5CH_2.CH_2.CH_2C_6H_5$, Kp. 290—300⁰, entsteht durch Reduction mit HJ-Säure aus

**Dibenzylketon** $C_6H_5CH_2.CO.CH_2C_6H_5$, F. 40⁰, Kp. 330⁰ (B. **24**, R. 946, A. **308**, 175), das durch Destillation von phenylessigsaurem Kalk oder Baryt dargestellt wird (B. **37**, 1428). In jeder der beiden $CH_2$Gruppen des Ketons ist ein H-Atom leicht durch Natrium und weiterhin durch Alkyl ersetzbar (C. 1900 II, 476). Mit Oxalester und Natriumaethylat condensirt sich Dibenzylketon zu einem *Triketo*-R-*penten*derivat, dem Oxalyldibenzylketon (vgl. S. 5, 15); mit Benzalanilin gibt es ein in verschiedenen Formen auftretendes Additionsproduct (C. 1899 II, 664). Mit $PCl_5$ liefert es 1,3-Diphenyl-2-chlorpropylen $C_6H_5CH_2.CCl:CHC_6H_5$, $Kp._{12}$ 181⁰, mit salpetriger Säure Diisonitrosodibenzylketon $C_6H_5C(NOH).COC(NOH)C_6H_5$, F. 133⁰ (B. **37**, 1134). Durch Reduction mit Natrium liefert Dibenzylketon **Dibenzylcarbinol** $(C_6H_5CH_2)_2CHOH$, Kp. 327⁰, mit Phenol vereinigt es sich zu Dibenzyldiphenolmethan $(C_6H_5CH_2)_2C(C_6H_4OH)_2$ (B. **25**, 1271). **Dibenzylphenylcarbinol** $(C_6H_5CH_2)_2C(OH)C_6H_5$, F. 87⁰, und **Tribenzylcarbinol** $(C_6H_5CH_2)_3C(OH)$, F. 115⁰, aus Benzoësäureester und Phenylessigester mit 2 Mol. $C_6H_5CH_2MgCl$ (B. **37**, 1456).

**Benzylacetophenon** $C_6H_5CH_2.CH_2COC_6H_5$, F. 73⁰, ist isomer mit Dibenzylketon; es wird durch Reduction von

**Benzylidenacetophenon**, *Benzalacetophenon* $C_6H_5CH:CHCOC_6H_5$, F. 58⁰, Kp. 346⁰, mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen; letzteres ist durch Condensation von Benzaldehyd mit Acetophenon mittelst Natriummethylat erhältlich. Es vereinigt sich mit Salzsäure zu **Chlorbenzylacetophenon** $C_6H_5CHClCH_2COC_6H_5$, mit Brom zu einem **Dibromid** $C_6H_5CHBr.CHBr.COC_6H_5$, F. 157⁰, welches mit alkoholischem Kali: Dibenzoylmethan (S. 510), mit Kaliumacetat zunächst Monobrombenzylidenacetophenon $C_6H_5.CBr:CHCOC_6H_5$, F. 44⁰, liefert (A. **308**, 219). Durch Einwirkung nitroser Gase auf Benzalacetophenon entstehen verschiedene Producte, von denen das Dinitrür $(C_{15}H_{12}O)N_2O_4$ erwähnt sein möge, welches durch Behandlung mit verd. Natronlauge **Benzalnitroacetophenon** $C_6H_5CH:C(NO_2)COC_6H_5$, F. 90⁰, liefert; durch

Reduction des letzteren mit $SnCl_2$ und Salzsäure in Methylalkohol entsteht **Benzylisonitrosoacetophenon** $C_6H_5CH_2\,C(NOH).COC_6H_5$, F. 126°, ein Oxim des mit Dibenzoylmethan isomeren *Diphenyldiketopropans* (B. **36**, 3015).

o-, m-, p-**Oxybenzylidenacetophenon** $OHC_6H_4CH:CHCOC_6H_5$, F. 154° u. Z., F. 160°, F. 183°, aus den entsprechenden Oxybenzaldehyden mit Acetophenon. Die isomeren **Benzyliden-o-, m-, p-oxyacetophenone**, F. 89°, 126°, 173°, entstehen aus Benzaldehyd und den Oxyacetophenonen. Färbung der Isomeren s. B. **32**, 1921. Das Dibromid des Acetyl-o-oxybenzylidenacetophenons geht durch Behandlung mit alkoholischem Kali in *Benzoylcumaron* (s. d.) $C_6H_4{<}{}^{O-}_{CH}{\geqslant}CCOC_6H_5$ über. Durch Reduction geht das o-Oxybenzylidenacetophenon in **α-Phenyl-γ-(o-Oxyphenyl)-propylalkohol**, o *Oxyphenaethylphenylcarbinol* $HOC_6H_4CH_2CH_2CH(OH)C_6H_5$, F. 97°, über, welcher durch methylalkoholische HCl zu einem cyclischen Aether:

$$C_6H_4{<}{}^{CH_2.CH_2}_{O—\dot{C}HC_6H_5}$$ condensirt wird (B. **29**, 244, 375).

Durch Condensation mit 1 Mol. Phenylmagnesiumbromid liefert Benzalacetophenon: **Styryldiphenylcarbinol** $C_6H_5CH:CH.C(OH)(C_6H_5)_2$, F. 96°; o-**Oxystyryldiphenylcarbinol** $HO[2]C_6H_4CH:CHC(OH)(C_6H_5)_2$, F. 164—166°, aus Cumarin (S. 362) mit 2 Mol. $C_6H_5MgBr$ (C. 1903 I, 1179; B. **37**, 496).

2 Mol. Acetophenon condensiren sich beim Erhitzen für sich oder mit Zinkaethyl oder mit Chlorzink zu einem Homologen des Benzalacetophenons, dem sog. **Dypnon** $C_6H_5C(CH_3):CHCOC_6H_5$, $Kp._{22}$ 225°, welches sich zum Acetophenon verhält, wie das Mesityloxyd zum Aceton (B. **27**, R. 339); beim Erhitzen zersetzt sich das Dypnon unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, Diphenylfurfuran (s. d.) und Triphenylbenzol (S. 454) (C. 1899 II, 96). Mit Hydroxylamin vereinigt sich das Dypnon beim Stehen in alkoholischer Lösung zu **Dypnonhydroxylamin** $C_6H_5C(CH_3)(NHOH).CH_2COC_6H_5$, F. 110°, unter anderen Bedingungen entstehen 2 **Dypnonoxime** $C_6H_5C(CH_3):CHC(NOH)C_6H_5$, F. 78° und 134°, von denen das letztere durch Beckmann'sche Umlagerung das Anilid der β-Methylzimmtsäure (S. 359) liefert (B. **37**, 730).

Aehnlich leicht wie mit Acetophenon condensirt sich der Benzaldehyd mit Desoxybenzoïn (S. 498) unter dem Einfluss von Alkalien zu **Benzylidendesoxybenzoïn** $C_6H_5CH:C(C_6H_5)COC_6H_5$, F. 101°; dieses entsteht auch aus Benzamaron (S. 517) durch Destillation neben **Isobenzylidendesoxybenzoïn**, F. 89°; das letztere wird leicht in das höher schmelzende Isomere umgewandelt, es bildet sich auch durch Condensation von Benzaldehyd und Desoxybenzoïn mittelst HCl neben dem **Chlorbenzyldesoxybenzoïn**, F. 172°, das durch Alkalien leicht in das Benzaldesoxybenzoïn, F. 101°, übergeführt, durch Destillation aber in Stilben und Benzoylchlorid gespalten wird (B. **26**, 447, 818; **34**, 3897; **35**, 3965):

$$\begin{matrix} C_6H_5CH \\ C_6H_5\ddot{C}COC_6H_5 \end{matrix} \longleftarrow \begin{matrix} C_6H_5\dot{C}HCl \\ C_6H_5\dot{C}HCOC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5CH \\ C_6H_5\ddot{C}H \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ \dot{C}OC_6H_5 \end{matrix}.$$

Durch Reduction liefert Benzaldesoxybenzoïn: **Benzyldesoxybenzoïn** $C_6H_5CH_2.CH(C_6H_5)COC_6H_5$, F. 120°, das man auch direct durch Benzyliren von Desoxybenzoïn darstellen kann.

**Benzoyldibenzylmethan**, *Dibenzylacetophenon* $C_6H_5COCH(CH_2C_6H_5)_2$, F. 78°, wird durch Erhitzen von Acetophenon mit Benzylchlorid und Aetzkali auf 160—170° erhalten (A. **310**, 322).

Durch Condensation von o-Phtalaldehydsäure (S. 301) mit Acetophenon

entsteht **Phenacylphtalid** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCH_2COC_6H_5}{COO}$, F. 182⁰ (C. 1898 II, 980).

**Benzoylphenylacetylen** $C_6H_5COC:CC_6H_5$, F. 50⁰, aus Phenylacetylennatrium (S. 346) und Benzoylchlorid in Aether, wird durch Alkalien in Acetophenon und Benzoësäure gespalten, durch conc. Schwefelsäure in Dibenzoylmethan übergeführt (A. **308**, 276; C. 1900 I, 1290). **Phenylacetylenphenylcarbinol** $C_6H_5C:C.CH(OH)C_6H_5$, $Kp._{20}$ 221⁰, aus Phenylacetylennatrium und Benzaldehyd (C. 1902 I, 629).

**Dibenzoylmethan** $C_6H_5CO.CH_2.COC_6H_5$ oder $C_6H_5C(OH):CHCOC_6H_5$ (vgl. Proc. Chem. Soc. **20**, 48), F. 81⁰, entsteht durch Kochen des Dibenzoylessigesters (s. u.) mit Wasser, durch Condensation von Benzoësäureester und Acetophenon oder durch Umlagerung des aus Acetophenon durch Erhitzen mit Benzoylchlorid gebildeten Acetophenon-o-benzoats $C_6H_5C(OCOC_6H_5):CH_2$ beim Kochen mit Natrium in Benzollösung (B. **36**, 3674). Es ist im Unterschied zum Dibenzoylmethan in Alkali löslich, bildet ein schwer lösliches Cu-Salz, ein rothes Eisensalz und ist durch $MnO_4K$ leichter angreifbar. Durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Pyridin liefert es ein O-Benzoat $C_6H_5C(OCOC_6H_5):CHCOC_6H_5$, F. 109⁰ (B. **36**, 3679). Mit salpetriger Säure bildet es eine Isonitrosoverbindung $(C_6H_5CO)_2C:NOH$, aus welcher sich das entsprechende Triketon:

**Diphenyltriketon** $C_6H_5COCOCOC_6H_5$ in gelben Krystallen, F. 70⁰, $Kp._{175}$ 289⁰, gewinnen lässt. Mit Wasser verbindet sich das Triketon zu einem farblosen Hydrate (B. **23**, 3378).

**Dibenzoylacetylmethan,** *Dibenzoylaceton,* existirt in zwei Formen, von denen die eine wahrscheinlich die Diketohydroxylform $(C_6H_5CO)_2C:C(OH)CH_3$ (α-, F. 80⁰), die andere die Triketoform $(C_6H_5CO)_2CH.COCH_3$ (β-, F. 107⁰ bis 110⁰) darstellt. Es wird aus Benzoylaceton und Benzoylchlorid mit Soda erhalten. Ebenso entsteht aus Dibenzoylmethan: (β-) **Tribenzoylmethan** $(C_6H_5CO)_3CH$, F. 225⁰; durch Kochen mit Pottasche und Essigester wird diese β-Modification in die alkalilösliche α-Form $(C_6H_5CO)_2C:C(OH)C_6H_5$ umgewandelt (A. **291**, 25).

Carbonsäuren: **Dibenzylessigsäure** $(C_6H_5CH_2)_2CHCOOH$, F. 87⁰, entsteht aus **α-Benzylzimmtsäure** $C_6H_5CH:C(CH_2C_6H_5)COOH$, F. 159⁰, dem Condensationsproducte von Benzaldehyd mit Hydrozimmtsäure, durch Reduction mit Na-amalgam (J. pr. Ch. [2] **62**, 545) und aus **Dibenzylmalonsäure** $(C_6H_5CH_2)_2C(COOH)_2$, deren Ester man durch Benzyliren von Malonsäureester erhält. Die auf gleichem Wege darzustellende o,o-**Dinitrodibenzylessigsäure** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2—CH——CH_2}{NO_2\quad COOH\quad O_2N}>C_6H_4$ wird bei der Reduction mit Zinkstaub zu dem sog. *Tetrahydronaphtinolin* (s. d.) condensirt (B. **27**, 2248; **29**, 636; vgl. C. 1903 I, 628). — **Dibenzylmalonitril** $(C_6H_5CH_2)C(CN)_2$, F. 130⁰, Kp. 360⁰, wird aus dem entsprechenden Nitrilsäureamid, das aus Cyanacetamid dargestellt wird, gewonnen. Durch Reduction mit Na und Alkohol erhält man aus dem Nitril unter Abspaltung einer Cyangruppe: **Dibenzylaethylamin** $(C_6H_5CH_2)_2CHCH_2NH_2$, Chlorhydrat, F. 190⁰ (B. **29**, R. 1111).

**Dibenzylglycolsäure, Oxatolylsäure** $(C_6H_5CH_2)_2C(OH)COOH$, F. 156⁰, entsteht durch Verseifen ihres Nitrils, des Blausäureadditionsproductes von Dibenzylketon (S. 508), sowie durch Kochen von Vulpin- oder Pulvinsäure mit Alkalien (S. 516). Mit conc. Kalilauge gekocht zerfällt die Oxatolylsäure in Oxalsäure und Toluol (A. **219**, 41).

**α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure**, *Phenylphenacylessigsäure* $C_6H_5CO.CH_2CH(C_6H_5)COOH$, F. 153; ihr Nitril, F. 127°, entsteht aus Chlorbenzylacetophenon (S. 508) mit CNK. Die Säure liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das Lacton der isomeren **α,γ-Diphenyl-γ-oxycrotonsäure** $C_6H_5\dot{C}:CH.CH(C_6H_5)CO\dot{O}$, F. 110°, durch Reduction mit NaHg: **α,γ-Diphenylbutyrolacton** $C_6H_5\dot{C}H.CH_2CH(C_6H_5)CO\dot{O}$ (A. **284**, 1).

Isomer mit der Phenylphenacylessigsäure ist die **α,γ-Diphenylacetessigsäure**, deren Ester $C_6H_5CH_2CO.CH(C_6H_5)CO_2C_2H_5$, F. 79°, durch Condensation zweier Molecüle Phenylessigester mit Natriumaethylat entsteht. Durch conc. Schwefelsäure wird der Ester zu einem Naphtalinderivat, dem Phenylnaphtoresorcin (S. 531, 544) condensirt (A. **296**, 1).

**β-Phenyl-γ-benzoylbuttersäure** $C_6H_5CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.COOH$, F. 153°, entsteht durch Anlagerung von Acetophenon an Zimmtester mittelst Natriumaethylat, sowie durch Umwandlung des Anlagerungsproductes von Malonester an Benzylidenacetophenon (B. **34**, 653).

**Benzylidenbenzoylessigester** $C_6H_5CH:C(CO_2C_2H_5).COC_6H_5$, F. 98°, aus Benzaldehyd, Benzoylessigester und Piperidin (C. 1903 I, 1420; 1903 II, 1270).

**Dibenzoylessigsäure** $(C_6H_5CO)_2CHCOOH$ oder $\begin{matrix}C_6H_5C(OH)\\C_6H_5CO\end{matrix}\!\!>\!CCOOH$, F. 109°, Ester: aus Benzoylessigester mit Benzoylchlorid, gibt bei der trockenen Destillation $CO_2$ und α-Oxybenzylidenacetophenon (S. 509), beim Erwärmen mit Schwefelsäure Acetophenon, $CO_2$ und Benzoësäure. Ihr Nitril, aus Cyanacetophenon (S. 333) mit Benzoylchlorid gewonnen, zeigt stark saure Eigenschaften: das Ag-Salz gibt mit Jodmethyl einen Methylaether $C_6H_5COC(CN):C(OCH_3)C_6H_5$, F. 118°, mit Benzoylchlorid Tribenzoylacetonitril $(C_6H_5CO)_3C.CN$ oder $C_6H_5COC(CN):C(OCOC_6H_5)C_6H_5$, F. 138° (J. pr. Ch. [2] **58**, 151).

**γ-Phenyl-β-benzyliden-α-ketobutyrolacton** $\begin{matrix}C_6H_5CH_O\\C_6H_5CH:\dot{C}_CO\end{matrix}\!\!>\!CO$, F. 167°; dieses in gelben Krystallen auftretende Ketolacton erhält man durch Condensation von 2 Mol. Benzaldehyd mit Brenztraubensäure mittelst HCl-Gas (B. **32**, 1450; **34**, 817); es gibt durch Reduction mit Na-amalgam: **γ-Phenyl-β-benzyl-ketobutyrolacton**, 2 Mod. F. 134° u. F. 137° (auch aus Benzylbrenztraubensäure (S. 332) mit Benzaldehyd entstehend). Das isomere **β-Phenyl-γ-benzyl-α-ketobutyrolacton**, F. 171°, bildet sich aus 2 Mol. Phenylbrenztraubensäure unter $CO_2$-Abspaltung (B. **35**, 1942).

**γ-Benzyl-γ-benzylidenbrenzweinsäure** $\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\C_6H_5CH\end{matrix}\!\!\geqslant\!C.CH\!<\!\begin{matrix}COOH\\CH_2COOH\end{matrix}$, F. 147°; ihr Ester entsteht durch Condensation von Dibenzylketon (S. 508) und Bernsteinsäureester durch Natriumalkoholat (A. **308**, 175).

**γ-Phenyl-γ-phenacylbrenzweinsäure** $\begin{matrix}C_6H_5COCH_2\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CH\!<\!\begin{matrix}CH_2COOH\\COOH\end{matrix}$ aus Bernsteinsäureester und Benzalacetophenon mittelst $NaOC_2H_5$; ihr Dimethylester wird leicht weiter kondensirt zu einem pentacyclischen Diketoncarbonsäureester $\begin{matrix}C_6H_5\ COCH.CO.CH_2\\C_6H_5CH\text{———}\dot{C}HCO_2CH_3\end{matrix}$, der seinerseits durch Alkali wieder leicht zu dem acyclischen Dimethylester aufspaltbar ist (A. **326**, 347).

*α,β,γ*-**Triphenylglutarsäure** $C_6H_5CH[CH(C_6H_5)COOH]_2$, F. 237⁰; das Nitril, F. 138⁰, dieser Säure bildet sich durch Vereinigung von Benzalbenzylcyanid (S. 505) mit einem zweiten Mol. Benzylcyanid (B. **31**, 3059).

**E. ω,ω-Diphenylbutangruppe: Dibenzylaethan,** *α,δ*-**Diphenylbutan** $C_6H_5CH_2.CH_2.CH_2.CH_2C_6H_5$, F. 52⁰, entsteht durch Reduction von **Diphenylbutylen** $C_6H_5CH:CH.CH_2CH_2C_6H_5$, das aus *α*-Phenylcinnamenylacrylsäurenitril mit Natrium und Alkohol gewonnen wird (B. **23**, 2857). **Diphenyldiaethylen,** α,δ*Diphenylbutadiën*, $C_6H_5CH:CH.CH:CHC_6H_5$, F. 148⁰, Kp. 350⁰, wird durch Erhitzen von *α*-Phenylcinnamenylacrylsäure (S. 514) oder Dibenzalpropionsäure (S. 514) erhalten; mit Brom in Chloroform gibt es ein Dibromid, F. 149⁰; welches wahrscheinlich die Bromatome in 1,4-Stellung enthält: $C_6H_5CBr.CH:CH.CHBrC_6H_5$ (A. **306**, 154, 198). Ein Tetrajodsubstitutionsproduct des Diphenylbutadiëns: $C_6H_5CJ:CJ.CJ:CJC_6H_5$, F. 144⁰ (B. **26**, R. 19) entsteht durch Addition von Jod an

**Diphenyldiacetylen** $C_6H_5C:C.C:CC_6H_5$, F. 88⁰. Letzteres wird aus dem Phenylacetylenkupfer $(C_6H_5C:C)_2Cu$ (S. 346) durch Schütteln mit Luft in ammoniakalischer Lösung oder Einwirkung von Ferridcyankalium gewonnen. *Es ist der Stammkohlenwasserstoff des Indigoblau.* Seine o,o-Dinitroverbindung $C_6H_4<^{C:C.C:C}_{NO_2O_2N}>C_6H_4$ (aus o-Nitrophenylacetylen, S. 346) lagert sich durch conc. $H_2SO_4$ in das isomere Diisatogen (s. d.) um, welches durch Reduction mit Schwefelammon Indigoblau gibt: $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C:C<^{CO}_{NH}>C_6H_4$ (B. **15**, 53).

**Tetraphenylbutadiën** $(C_6H_5)_2C:CH.CH.C:C(C_6H_5)_2$, F. 202⁰, aus **Tetraphenyltetramethylenglycol** $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.CH_2.C(OH)(C_6H_5)_2$, F. 208⁰, dem Condensationsproducte von Bernsteinsäureester mit Phenylmagnesiumbromid (C. 1903 I, 967).

Ketone: **Phenaethylbenzylketon,** 1,4-*Diphenylbutanon*-2 $C_6H_5CH_2CH_2COCH_2C_6H_5$, $Kp._{79}$ 234—238⁰, entsteht in unreinem Zustande aus Hydrocornicularsäure (S. 516) durch Destillation mit Kali, sowie durch Destillation von phenylessigsaurem und hydrozimmtsaurem Kalk; rein wird es gewonnen durch Reduction von 1,4-**Diphenylbutenon,** *Styrylbenzylketon* $C_6H_5CH:CHCOCH_2C_6H_5$, F. 71⁰, welches aus Benzaldehyd und Phenylaceton durch alkalische Condensation entsteht (vgl. S. 505 u. M. **22**, 659, 749). **o-Oxystyrylbenzylketon** $HO[1]C_6H_4CH:CHCOCH_2C_6H_5$, $Kp._{12}$ 217—219⁰, aus Cumarin (S. 362) mit Benzylmagnesiumchlorid (B. **37**, 498).

**Diphenacyl,** *Dibenzoylaethan* $C_6H_5CO.CH_2.CH_2.COC_6H_5$, F. 145⁰, wird aus Phenacylbenzoylessigester (S. 515), durch Ketonspaltung, sowie durch Reduction des Dibenzoylaethylens und der verschiedenen Halogendiphenacyle (s. u.) erhalten; es bildet als *γ*-Diketon leicht *Diphenylfurfuron*, *-thiophen* und *-pyrrol.*

(*γ*-) **Chlor-** und **Bromdiphenacyl** $C_6H_5COCHCl.CH_2COC_6H_5$ und $C_6H_5COCHBr.CH_2COC_6H_5$, F. 141⁰ und 139⁰, entstehen aus Dibenzoylaethylen (s. u.) mit den Halogenwasserstoffsäuren, welche sie leicht wieder abspalten, mit Jodkalium setzen sie sich zu (*γ*-)**Joddiphenacyl** $C_6H_5COCHJ.CH_2COC_6H_5$, F. 121⁰, um. Isomere Halogendiphenacyle bilden sich bei der Einwirkung von alkohol. Kali auf die Phenacylhaloïde $C_6H_5COCH_2X$ (S. 316); sie zeigen im Gegensatz zu den obigen Körpern keine Keton- oder Diketonreactionen

und sind ausgezeichnet durch die Leichtigkeit der Addition von Carbonsäurehaloïden (Acetyl-chlorid, -bromid u. s. w., sowie von Halogenwasserstoffsäuren: sie werden als die verschiedenen stereoisomeren Formen der entsprechenden Diënolformeln der Halogendiphenacyle $C_6H_5C(OH):CX.CH:C(OH)C_6H_5$ betrachtet. Durch Reduction liefern sie Diphenacyl. $\alpha$- und $\beta$-**Chlordiphenacyl**, F. 117° u. 155°, $\alpha$- und $\beta$-**Bromdiphenacyl**, F. 129° und 161°, $\alpha$-, $\beta$- und $\delta$-**Joddiphenacyl**, F. 82—83° u. Z., F. 113° u. Z. und F. 150—153° u. Z. — Lässt man Na-Metall auf die aetherische Lösung von Phenacyljodid einwirken, so entsteht: **Tribenzoyltrimethylen** $C_6H_5COCH<\begin{matrix}CHCOC_6H_5\\ \dot{C}HCOC_6H_5\end{matrix}$ (B. **36**, 2386, 2425).

**Dibenzoylaethylen** $C_6H_5COCH:CHCOC_6H_5$, cis-Form, F. 134°, trans-Form, F. 111°, entsteht beim Erhitzen der Dibenzoylaepfelsäure (S. 515) durch $2CO_2$- und $H_2O$-Abspaltung; die cis-Form wird durch HCl in die trans-Form, letztere durch Belichtung in die cis-Form umgewandelt; die cis-Form reagirt leichter als die trans-Form mit Hydrazin unter Bildung von *Diphenylpyridazin* (s. d.), auch addirt sie leichter wie diese (B. **35**, 168).

**Phenacylbenzylketon** $C_6H_5.COCH_2COCH_2C_6H_5$, F. 54—56°, aus Phenylessigester und Acetophenon mit Natrium in Aether, ist isomer mit Diphenacyl (B. **34**, 1479).

**Desylacetophenon**, *$\alpha,\beta$-Dibenzoylphenylaethan* $C_6H_5CO.CH(C_6H_5)CH_2CO C_6H_5$, F. 126°, wird durch Condensation von Benzoïn und Acetophenon durch Cyankalium (B. **23**, R. 636; **26**, 60; C. 1899 II, 1027) gewonnen. Einwirkung von Hydrazin s. B. **29**, R. 171.

**Bidesyl**, *Dibenzoyldibenzyl* $C_6H_5CO.CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)COC_6H_5$, F. 255°, entsteht aus Desoxybenzoïnnatrium mit Jod oder mit Desylbromid (B. **21**, 1355; **25**, 285) neben **Isobidesyl**, F. 161°. Es liefert als 1.4-Diketon *Tetraphenylfurfuran*, das sog. *Lepiden*, und *Tetraphenylpyrrol*.

$\alpha,\beta$-**Dibenzoylstyrol**, *Anhydroacetophenonbenzil* $C_6H_5CO.CH:C(C_6H_5)CO C_6H_5$, F. 129°, aus Benzol und Acetophenon mit alkoholischer Kalilauge, lagert sich durch Erhitzen um in das isomere **Triphenylcrotolacton**, F. 118°, unter *Wanderung einer Phenylgruppe* (C. 1898 I, 100):

$$\underset{\text{Dibenzoylstyrol}}{C_6H_5CO.C(C_6H_5):CHCOC_6H_5} \longrightarrow \underset{\alpha,\alpha,\gamma\text{-Triphenylcrotolacton.}}{\overline{CO.C(C_6H_5)_2.CH:C(O)}C_6H_5}$$

**Dibenzoylstilben**, *nadelförmiges Oxylepiden* $C_6H_5CO.C(C_6H_5):C(C_6H_5) COC_6H_5$, F. 220°, welches durch Oxydation von Lepiden (s. o.) mit Salpetersäure oder von Thionessal (S. 496) mit Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht, liefert ebenso durch Erhitzen unter Atomwanderung **Tetraphenylcrotolacton**, *tafelförmiges Oxylepiden*, F. 136°:

$$\underset{\text{Dibenzoylstilben}}{C_6H_5COC(C_6H_5):C(C_6H_5)COC_6H_5} \longrightarrow \underset{\alpha,\alpha,\beta,\gamma\text{-Tetraphenylcrotolacton.}}{\overline{COC(C_6H_5)_2.C(C_6H_5):C(O)}C_6H_5}$$

Durch Reduction wird das Dibenzoylstilben in Bidesyl (s. o.) übergeführt.

**Diphenyltetraketon** $C_6H_5COCOCOCOC_6H_5$ (+ $H_2O$), F. 87°, ist wasserfrei roth, wasserhaltig gelb gefärbt: es entsteht durch Oxydation aus **Benzoylformoïn** $C_6H_5CO.CO.CH(OH)COC_6H_5$, F. 170°, das sich aus 2 Mol. Phenylglyoxal mit CNK in ähnlicher Weise bildet wie Benzoïn aus Benzaldehyd (S. 499); das Benzoylformoïn wird auch leicht durch Einwirkung von Soda auf Isonitrosoacetophenonacetat $C_6H_5.COCH:NOCOCH_3$ gewonnen. Auf ähnliche Weise sind substituirte Diphenyltetraketone erhalten worden (B. **25**, 3468). Das Diphenyltetraketon ist ein Glied folgender homologen Reihe:

| | |
|---|---|
| Diphenylketon, Benzophenon | $C_6H_5COC_6H_5$ (S. 460). |
| Diphenyldiketon, Benzil | $C_6H_5COCOC_6H_5$ (S. 500). |
| Diphenyltriketon | $C_6H_5COCOCOC_6H_5$ (S. 510). |
| Diphenyltetraketon | $C_6H_5COCOCOCOC_6H_5$. |

Mit Hydroxylamin liefert es nur ein 1,4-Dioxim $[C_6H_5C(NOH)CO]_2$, F. 176⁰ u. Zers.; das 2,3-Dioxim oder Dibenzoylglyoxim $C_6H_5COC(NOH)C(NOH)COC_6H_5$, F. 108⁰ u. Zers., wird durch Reduction seines Superoxydes gewonnen, welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf Acetophenon entsteht: das 2,3-Dioxim liefert mit Hydroxylamin Diphenyltetraketoxim $C_6H_5[C(NOH)]_4C_6H_5$, F. 225⁰ (B. **26**, 528).

Carbonsäuren: Vom Diphenylbutadiën (S. 512) leiten sich ab die beiden Säuren:

**α-Phenylcinnamenylacrylsäure,** *Cinnamylidenphenylessigsäure* $C_6H_5C(COOH):CH.CH:CHC_6H_5$, F. 188⁰, welche aus Zimmtaldehyd und Phenylessigsäure, und **Dibenzalpropionsäure** $C_6H_5CH:C(COOH).CH:CHC_6H_5$, die aus Benzaldehyd und γ-Phenylisocrotonsäure (S. 359) nach der Perkin'schen Synthese erhalten werden. Diese beiden Diolefincarbonsäuren sind eingehend von Thiele untersucht worden, indem sie für des Letzteren Theorie der conjugirten Doppelbindungen (vgl S. 34 u. a. O.) geeignetes Material lieferten (A. **306**, 87—246; vgl. indessen B. **37**, 1121).

Die α-Phenylcinnamenylacrylsäure gibt mit Brom ein Dibromid, F. 175⁰ u. Z., das die Br-Atome in 1,4-Stellung enthält, da es mit Alkali *αα-Diphenyldihydrofurfuran* (s. d.) neben einer gebromten Säure liefert. Andrerseits aber geht das Dibromid beim Erhitzen mit Diaethylanilin (durch Umlagerungen) in das Lacton der **Cornicularsäure** $C_6H_5C(COOH):CH.COCH_2C_6H_5$, F. 123⁰ über, welches auch durch Reduction von Vulpinsäure (S. 516) entsteht. Durch Reduction der Phenylcinnamenylacrylsäure entsteht zunächst eine **2,5-Diphenylpentensäure** $C_6H_5CH(COOH)CH:CHCH_2.C_6H_5$, F. 101⁰, welche mit Alkali zu der α,β-ungesättigten Säure, mit Eisessig-Schwefelsäure zum Lacton der **Tetrahydrocornicularsäure** $C_6H_5CH(COOH)CH_2.CH(OH)CH_2C_6H_5$ isomerisirt wird; durch Brom wird die 2,5-Diphenylpentensäure in **1,3-Phenylbenzyl-Δ¹-crotolacton** $\underset{\dot{C}O-\dot{O}}{C_6H_5C:CH.CH.CH_2.C_6H_5}$ übergeführt, welches mit Alkali Hydrocornicularsäure (S. 516) liefert (A. **319**, 211).

Die Dibenzalpropionsäure liefert ebenfalls ein 1,4-Dibromid, das leicht in ein Bromlacton und ein Diolefinlacton: das **Benzalphenylcrotolacton** $\underset{\dot{C}O-\dot{O}}{C_6H_5CH:C.CH:CC_6H_5}$, F. 150⁰, überführbar ist. Letzteres gibt mit Alkali: **α-Phenacylzimmtsäure** $C_6H_5CH:C(COOH)CH_2COC_6H_5$, F. 171⁰. Durch Reduction gibt das Bromlacton und das Diolefinlacton ein *labiles* (1) Lacton, F. 101⁰, und ein *stabiles* (2) Lacton, F. 67⁰, welche mit Alkali beide **Phenacylhydrozimmtsäure** (3) liefern (vgl. a. S. 505):

CO —— O       COOH (3)       CO — O

(1) $C_6H_5CH_2.\dot{C}H.CH:\dot{C}C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CH_2\dot{C}HCH_2\dot{C}OC_6H_5 \leftarrow C_6H_5CH_2\dot{C}:CH.\dot{C}HC_6H_5$ (2).

Durch Reduction der Dibenzalpropionsäure entsteht: **α-Benzylphenylisocrotonsäure** $C_6H_5.CH_2CH(COOH)CH:CHC_6H_5$, F. 124⁰, welche ausgezeichnet ist durch die Leichtigkeit, mit der sie in Naphtalinderivate (S. 529) übergeht: mit Brom gibt sie unter HBr-Abspaltung *Bromtetrahydronaphtoësäure*.

Von dem Nitril der Cinnamenylphenylacrylsäure leitet sich das **$p_2$-Diamidodiphenylcyanbutadiën** $NH_2[4]C_6H_4CH:CH.CH:C(CN)C_6H_4[4]NH_2$, F. 196⁰,

welches ebenso wie Benzidin (S. 448) und $p_2$-Diamidostilben ein Generator *substantiver Baumwollfarbstoffe* ist (B. **34**, 3109).

**Diphenylbutadiënessigsäure** $C_6H_5CH:CH.CH:C(C_6H_5)CH_2COOH$, F. 190°, aus Zimmtaldehyd und Phenylbernsteinsäure, gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid *Diphenylphenol* (S. 454) (B. **36**, 1407).

Der Ester der **Benzoylphenacylessigsäure**, *α,β-Dibenzoylpropionsäure* $C_6H_5COCH_2.CH(COC_6H_5)COOR$ entsteht aus Benzoylessigester mit Phenacylbromid (S. 316); er liefert durch Ketonspaltung Diphenacyl (S. 512), durch Säurespaltung Benzoylpropionsäure (S. 334) und Benzoësäure.

Auf eine mit der Dibenzoylpropionsäure isomere **Benzyloxalylphenylessigsäure** $C_6H_5CH_2CO.COCH(C_6H_5)COOH$ ist das sog. **Isooxalyldibenzylketon** (2), F. 240—242°, zu beziehen, welches durch Isomerisation des Oxalyldibenzylketons (1) (S. 15) beim Erhitzen über dessen Schmelzpunkt entsteht (A. **284**, 293):

(1) $COCH(C_6H_5).COCOCHC_6H_5 \longrightarrow CO.CH(C_6H_5)CO.C(O):CHC_6H_5$ (2).

Durch Alkali wird das Isoxalylbenzylketon, ähnlich wie die $CO_2$ reichere Pulvinsäure (S. 516), in Dibenzylglycolsäure $(C_6H_5CH_2)_2C(OH)COOH$ umgewandelt.

**Dibenzylidenbernsteinsäure** $C_6H_5CH:C(COOH).C(COOH):CHC_6H_5$, F. 201° u. Z., und **Benzyliden-γ-diphenylitaconsäure** $(C_6H_5)_2C:C(COOH).C(COOH):CHC_6H_5$ werden durch Condensation von Bernsteinsäureester 1) mit 2 Mol. Benzaldehyd, 2) mit Benzophenon und Benzaldehyd durch Natriumaethylat erhalten (B. **30**, 94; vgl. C. **1900** II, 561).

**Dibenzoylbernsteinsäure** $\begin{matrix} C_6H_5COCHCO_2H \\ C_6H_5COCHCO_2H \end{matrix}$, ihr Aethylester, F. 129°, entsteht aus Natriumbenzoylessigester mit Jod in ähnlicher Weise wie Diacetylbernsteinsäureester aus Acetessigester und liefert durch $H_2O$-Abspaltung *Diphenylfurfurandicarbonsäureester*. Die Ester der Säure treten in drei Formen auf, von denen die einen labilen, alkalilöslichen wahrscheinlich die »Di-enolform« $C_6H_5C(OH):C(COOH).C(COOH):C(OH)C_6H_5$, die anderen die Syn- und Antimodificationen der Ketoform darstellen (B. **29**, R. 962).

**Dibenzoylmaleïnsäureester** $\begin{matrix} C_6H_5COCCO_2C_2H_5 \\ C_6H_5COCCO_2C_2H_5 \end{matrix}$, F. 75°, aus Dinatrium-Dibenzoylbernsteinsäureester mit Jod, wird durch Erhitzen in **Dibenzoylfumarsäureester** $\begin{matrix} C_6H_5COCCO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5CCOC_6H_5 \end{matrix}$, F. 88°, umgelagert; der malenoïde Ester condensirt sich leichter als der fumaroïde mit Hydrazin zu *Diphenylpyridazindicarbonsäureester* (s. d.). Die bei der Verseifung der Ester entstehenden Kaliumsalze geben beim Ansäuern ein Hydrat der Dibenzoylaethylendicarbonsäure, die sog. **Dibenzoyläpfelsäure** $\begin{matrix} C_6H_5COC(OH)CO_2H \\ C_6H_5CO\,CHCO_2H \end{matrix}$ (?), welche beim Erhitzen Wasser und $2CO_2$ verliert unter Uebergang in Dibenzoylaethylen (S. 513) (B. **33**, 3784).

Isomer mit Dibenzoylbernsteinsäure ist die **Diphenyloxalyldiessigsäure**, *Diphenylketipinsäure* $COOH.CH(C_6H_5)COCOCH(C_6H_5)COOH$, deren Dinitril, F. 270° u. Zers., durch Condensation von Oxalester mit 2 Mol. Benzylcyanid, entsteht. Durch Verseifen mit Salz- oder Schwefelsäure liefert das Nitril nicht die freie Säure, sondern sogleich deren Anhydride, ein Monolacton,

**Pulvinsäure** $\overline{OOC.CH(C_6H_5)CO.C}:C(C_6H_5)COOH$, F. 214⁰, und ein Dilacton $\overline{OOC.C(C_6H_5):C.C}:C(C_6H_5)COO$. Die Pulvinsäure entsteht auch aus der **Vulpinsäure** $C_{19}H_{14}O_5$, gelbe Prismen, F. 110⁰, einer im Wolfsmoose und in der Flechte *Cetraria (Cornicularia) vulpina* enthaltenen Pflanzensäure, durch Kochen mit Kalkwasser; durch Natriummethylat wird die Pulvinsäure wieder in Salze der Vulpinsäure übergeführt. Die Vulpinsäure ist demnach wahrscheinlich als ein Methylester der Pulvinsäure zu betrachten (B. **27**, R. 869; A. **288**, 14). Die Pulvinsäure geht durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak über in **Hydrocornicularsäure**, *α,δ-Diphenyllaevulinsäure* $C_6H_5CH_2CO.CH_2CH(C_6H_5)COOH$, F. 134⁰ (vgl. S. 514), welche durch Destillation mit Kalk: Phenaethylbenzylketon (S. 512); durch Erhitzen mit Kalilauge: Toluol und Phenylbernsteinsäure (S. 337) bildet. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen Pulvinsäure und Vulpinsäure in $2CO_2$ und Dibenzylglycolsäure; wenn man annimmt, dass sich dabei zunächst Diphenylketipinsäure bildet, ist diese Reaction, abgesehen von der $CO_2$-Abspaltung, ein Analogon der Benzilsäureumlagerung (S. 501):

$$\begin{matrix} C_6H_5CH(COOH).CO \\ C_6H_5CH(COOH).CO \end{matrix} \xrightarrow[-2CO_2]{+H_2O} \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>C(OH)COOH.$$

Isomer mit der Dibenzoylbernsteinsäure ist ferner auch die **Aethandibenzoyl-$o_2$-dicarbonsäure** $COOH.C_6H_4CO.CH_2.CH_2COC_6H_4.COOH$, F. 166⁰, welche durch Kochen mit Alkalien aus dem entsprechenden Dilacton, dem **Aethindiphtalyl** $\overline{OOC.C_6H_4C}:CH.CH:\overline{C.C_6H_4.COO}$ gewonnen wird. Aethindiphtalyl entsteht durch Condensation von 2 Mol. Phtalsäureanhydrid mit Bernsteinsäure unter Abspaltung von $2CO_2$ (B. **17**, 2770). Durch Natriumalkoholat wird es in ein *Naphtacen*derivat (S. 525) umgelagert.

**F. ω,ω-Diphenylpentangruppe:** Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe sind nicht bekannt.

**Ketone:** 1. Diolefinketone dieser Gruppe erhält man allgemein durch Condensation von Benzaldehyden (2 Mol.) mit Ketonen (1 Mol.), welche die Gruppe $-CH_2COCH_2-$ enthalten:

$$2C_6H_5CHO + CH_3COCH_3 = C_6H_5.CH:CHCOCH:CHC_6H_5 + 2H_2O.$$

Sie geben mit Mineralsäuren z. Th. sehr stark gefärbte, leicht zerfallende Verbindungen (Halochromie vgl. B. **35**, 1190; **36**, 130, 1470, 2375).

**Dibenzylidenaceton**, *Dibenzalaceton* $C_6H_5CH:CH.COCH:CHC_6H_5$, gelbe Nadeln, F. 112⁰; Oxim, F. 143⁰, gibt durch Einwirkung eines zweiten Mol. Hydroxylamin 2 isomere Hydroxylaminooxime $C_6H_5CH:CHC(NOH)CH_2.CH(NHOH)C_6H_5$, F. 165⁰ und 201⁰ (C. 1900 I, 336).

Das Dibenzalaceton gibt mit 1HCl eine farblose, mit 2HCl eine rothe, leicht zersetzliche Verbindung (B. **36**, 2375). Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure wird Dibenzalaceton unter $H_2O$-Aufnahme in Diphenylcyclopentenolon $\begin{matrix} C_6H_5CH-CH_2 \\ C_6H_5C=C(OH) \end{matrix}\!\!>CO$, F. 176⁰, umgewandelt (B. **37**, 1133).

**Benzalbenzylaceton** $C_6H_5CH:CHCOCH_2CH_2C_6H_5$, F. 53⁰, aus Benzaldehyd und Benzylaceton mit Natronlauge, wird durch NaHg zu **Dibenzylaceton** $(C_6H_5CH_2CH_2)_2CO$, $Kp._{130}$ 280—285⁰, reducirt (A. **330**, 185). $p_2$-**Dinitrodibenzylaceton** s. B. **37**, 1993.

o-**Oxydibenzalaceton**, gelbe Blättchen, F. 139⁰ (B. **31**, 728).

$o_2$-**Dioxydibenzalaceton**, o-Dicumarketon, F. 160°, $p_2$-**Dioxydibenzalaceton**, F. 238°, orangegelbe Krystalle, labile Mod., dunkelgrüne Blättchen (B. **36**, 129). **Dibenzaldiaethylketon**, F. 122° (B. **31**, 1886).

**Cinnamylidenacetophenon** $C_6H_5CH:CH.CH:CHCOC_6H_5$, F. 103°, aus Zimmtaldehyd und Acetophenon; sein Oxim, F. 131°, wird durch Erhitzen zu $\alpha\alpha_1$-Diphenylpyridin condensirt (B. **28**, 1730; Homologe vgl. B. **35**, 1065).

**Dibenzoylpropan** $CH_2(CH_2COC_6H_5)_2$, F. 67°, entsteht aus Glutarylchlorid, Benzol und $Al_2Cl_6$, sowie durch Spaltung des $\alpha\alpha_1$-Dibenzoylglutarsäureesters, den man aus Acetessigester mit $CH_2J_2$ oder Formaldehyd erhält. **Dibenzoyldiphenylpropan** $CH_2[CH(C_6H_5)COC_6H_5]_2$, F. 146°, aus Formaldehyd und Desoxybenzoïn. Durch Reduction dieser 1,5-Diketone erhält man cyclische Pinakone der Pentamethylengruppe (S. 12) (B. **24**, R. 323; A. **302**, 215, 223).

1,5-Diketone dieser Gruppe werden auch durch Condensation von Benzaldehyden (1 Mol.) mit Acetophenonen (2 Mol.) mittelst Natronlauge erhalten: **Benzylidendiacetophenon** $C_6H_5CH(CH_2COC_6H_5)_2$, F. 85° (A. **302**, 236), o-**Oxybenzylidendiacetophenon** $(OH)[2]C_6H_4CH(CH_2COC_6H_5)_2$, F. 131°; unter anderen Bedingungen wird durch Condensation von 2 Mol. Benzaldehyd mit 3 Mol. Acetophenon: **Dibenzylidentriacetophenon** $(C_6H_5CH)_2(CH_2COC_6H_5)_3$, zwei Isomere, F. 198° und 256°, erhalten.

**Benzamaron**, *Benzylidenbisdesoxybenzoïn* $C_6H_5COCH(C_6H_5)CH(C_6H_5).CH(C_6H_5)COC_6H_5$, zwei Modificationen, F. 219° und 180°, wird durch Condensation von Benzaldehyd mit Desoxybenzoïn, sowie durch Anlagerung von Desoxybenzoïn an Benzylidendesoxybenzoïn (S. 509) mittelst Natriumaethylat erhalten. In ähnlicher Weise lagert sich das Desoxybenzoïn auch an die ungesättigten Bindungen anderer Olefinderivate, wie α-Phenylzimmtsäurenitril, Benzalacetessigester, Benzalbenzoylbrenztraubensäureester u. a. (B. **25**, 1087). Durch Spaltung mit Natriumaethylat entsteht aus Benzamaron das Na-salz der sog. Amarsäure $C_{23}H_{20}O_3$, mit Natriumisobutylat: Dimethylamarsäure $C_{25}H_{26}O_3$ (A. **275**, 50). Durch trockene Destillation wird das Benzamaron gespalten in Desoxybenzoïn und Benzylidendesoxybenzoïn. Mit Hydroxylamin liefert es glatt *Pentaphenylpyridin* (s. d.)

Carboxylderivate der ω,ω-Diphenylpentangruppe: **Styrylphenacylpropionsäure** $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5CH:CH}{C_6H_5CO.CH_2}>CHCH_2COOH$, F. 125°, aus dem Condensationsproducte von Cinnamylidenacetophenon (s. oben) mit Malonester durch Verseifung und $CO_2$-Abspaltung, gibt durch Oxydation Phenacylbernsteinsäure $C_6H_5COCH_2CH(COOH).CH_2COOH$ (C. 1903 II, 944).

**Diphenacylessigsäure** $(C_6H_5COCH_2)_2CHCO_2H$, F. 133°, wird aus **Diphenacylmalonsäureester** $(C_6H_5COCH_2)_2C(CO_2R)_2$ oder **Diphenacylacetessigester** $(C_6H_5COCH_2)_2C(COCH_3)COOC_2H_5$, F. 83°, den Einwirkungsproducten von Phenacylbromid auf Malonsäureester und Acetessigester, gewonnen (B. **22**, 3225). Die Diphenacylessigsäure bildet als ε-Diketon mit Ammoniak ein *Pyridin*derivat (B. **29**, 798).

**Dibenzylacetondicarbonsäureester** $C_6H_5CH_2CH(CO_2R)COCH(CO_2R)CH_2C_6H_5$ entsteht beim Benzyliren von Acetondicarbonsäureester (Bd. I) neben dem monobenzylirten und tribenzylirten Product (B. **34**, 1996).

**Acetondiphtalid** $CO[CH_2CHC_6H_4[2]COO]_2$, F. 137°, aus Phtalaldehydsäure und Aceton neben Acetonylmonophtalid (S. 341) (C. 1898 II, 980).

**Benzylidenbisbenzoylessigester** $C_6H_5CH[CH(CO_2R)COC_6H_5]_2$ aus Benzalbenzoylessigester mit Benzoylessigester, wird durch alkoholisches Natriumaethylat leicht wieder in diese Componenten gespalten (B. **33**, 3183).

**G. ω,ω-Diphenylhexangruppe und höhere Homologe: Hydrocinnamoïn** $C_6H_5CH:CH.CH(OH).CH(OH).CH:CHC_6H_5$, F. 154°, erhält man neben anderen Producten durch Reduction von Zimmtaldehyd mit Kupfer-Zink in Alkohol (B. 32, 1296). **Dibenzoyldiphenylbutadiën** $\begin{matrix} C_6H_5COCH:CC_6H_5 \\ C_6H_5COCH:\dot{C}C_6H_5 \end{matrix}$ [?], F. 192°, aus Benzil und Acetophenon, lässt sich durch Reduction in Tetraphenylbenzol (S. 455) und Derivate desselben überführen (A. 302, 195). **Oxalyldiacetophenon** $C_6H_5COCH_2COCOCH_2COC_6H_5$, F. 180°, entsteht durch Condensation von 2 Mol. Acetophenon und Oxalester mit Natriumalkoholat. Ueber Reductionsproducte dieses Tetraketons s. B. 28, 1206.

**ω,ω-Diphenyldiketohexan** $(C_6H_5COCH_2CH_2)_2$, **Diphenyldiketooctan** $(C_6H_5COCH_2CH_2CH_2)_2$ und **Diphenyldiketononan** $(C_6H_5COCH_2CH_2CH_2)_2CH_2$ werden aus den Chloriden der Adipinsäure, Sebacinsäure und Azelaïnsäure mit Benzol und $Al_2Cl_6$ erhalten (B. 29, R. 1157). Von einem ω,ω-Diphenylheptan leitet sich das **Cinnamylidenbenzylidenaceton** $C_6H_5CH:CH\ CH:CHCOCH:CH\ C_6H_5$, F. 106°, ab, das aus Cinnamylidenaceton mit Benzaldehyd entsteht (B. 29, 615). **Diphenyldibutadiën,** *Diphenyloktatetren* $C_6H_5CH:CH.CH:CH.CH:CH.CH:CHC_6H_5$, F. 225° u. Z., goldgelbe Blättchen, entsteht neben **Dicinnamylidenbernsteinsäureanhydrid** $\begin{matrix} C_6H_5CH:CH\ CH:CCO \\ C_6H_5CH:CH.CH:\dot{C}CO \end{matrix}\!>\!O$, F. 215°, zinnoberrothe Nadeln, durch Condensation von Zimmtaldehyd mit bernsteinsaurem Natron durch Essigsäureanhydrid (A. 331, 165; vgl. B. 34, 2190).

## B. Condensirte Kerne.

Die im folgenden Abschnitt zu behandelnden condensirten Kerne sind dadurch gekennzeichnet, dass in ihnen je zwei benachbarte C-Atome von Benzolkernen noch an der Bildung anderer carbocyclischer Ringe theilnehmen.

Substanzen, denen bicyclische Formeln zugeschrieben werden, haben wir in den früheren Kapiteln schon des öfteren angetroffen, vgl. *Bicydopentane* (S. 18), *bicyclisches Keton* aus Hexahydroisohomophtalsäure (S. 394), ferner die Terpene und Terpenketone *Caron* (S. 416), *Eucarvon* (S. 420), *Thujon* (S. 417), *Pinen* (S. 422), *Camphen* (S. 420), *Tricyclen* (S. 422), *Campher* (S 429), *Fenchon* (S. 443). Es ist hervorzuheben, dass die Fähigkeit zur Bildung bicyclischer Combinationen bei den hydroaromatischen Substanzen gegenüber den eigentlichen Benzolderivaten, wahrscheinlich in Folge der Aenderung der räumlichen Anordnung der C-Atome, eine mannigfaltigere, nicht bloss auf die 1,2-Stellung beschränkte ist. Vgl. auch *Bicyclononane* $CH_2\!\begin{matrix} \diagup CH_2.CH.CH_2 \diagdown \\ \dot{C}H_2 \\ \diagdown CH_2.\dot{C}H.CH_2 \diagup \end{matrix}\!CH_2$ B. 37, 1671.

Das dem Caron (S. 416) zu Grunde liegende bicyclische System

```
        2
       C    1
 3 C/    \C
   |      | >C 7
 4 C\    /C
       C     6
       5
```

welches einen condensirten Benzol-Trimethylenring darstellt, und dessen hypothetische Wasserstoffverbindung **Norcaran** genannt wird, ist auf einem allgemeiner anwendbaren synthetischen Wege zugänglich geworden, nämlich durch

Erhitzen von Diazoessigester (s. Bd. I) mit Benzol oder Benzolderivaten (Buchner, B. **33**, 3453; **34**, 982; **36**, 3502; **37**, 931):

$$\begin{matrix}CH{=}CH{-}CH \\ | \qquad\quad \| \\ CH{=}CH{-}CH\end{matrix} + \begin{matrix}N \\ \| \\ N\end{matrix}\!\!>CHCO_2C_2H_5 = \begin{matrix}CH{=}CH{-}CH \\ | \qquad\quad | \\ CH{=}CH{-}CH\end{matrix}\!\!>CHCO_2C_2H_5 + N_2.$$

**$\Delta^{2,4}$-Norcaradiën-7-carbonsäureaethylester**, *Pseudophenylessigester* $C_6H_6$:$CHCO_2C_2H_5$ entsteht aus Benzol und Diazoessigester durch Erhitzen unter Druck auf 135—140°; der rohe Ester, $Kp._{13}$ 108°, unter theilweiser Umwandlung in $\beta$-Cycloheptatriëncarbonsäureester, gibt mit conc. Schwefelsäure eine kirschrothe, in indigoblau übergehende Färbung; mit Ammoniak entsteht das krystallinische Amid, F. 141°, welches durch Verseifen mit Schwefelsäure die ölige, freie Säure liefert. Diese gibt mit Brom ein Dibromid, F. 160° u. Z., und ein Tetrabromid, F. 235° u. Z. Die Oxydation mit Permanganat ist complicirt: es entsteht Benzoësäure, o- und p-Phtalsäure und Trimethylentricarbonsäure (S. 8) (*Sprengung des Benzolrings*). Durch Erhitzen unter Druck wird der Ester in $\beta$-Cycloheptatriëncarbonsäureester (S. 20) umgelagert, durch Kochen des Esters oder Amids mit Alkalien entsteht $\alpha$-Cycloheptatriëncarbonsäure (*Sprengung des Trimethylenringes zwischen 1 und 6*). Durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure wird das Amid in Phenylacetamid $C_6H_5.CONH_2$ umgelagert (*Sprengung des Trimethylenringes zwischen 1 und 7*).

**$\Delta^{2,4}$-3-Methylnorcaradiëncarbonsäureester**, *Pseudotolylessigester* $CH_3.C_6H_5$:$CHCO_2C_2H_5$, $Kp._{12}$ 122—126°, aus Toluol und Diazoessigester, Amid, F. 131°, gibt beim Kochen mit 30pctger Schwefelsäure p-Tolylessigsäure, durch längeres Schütteln mit Ammoniak Methylcycloheptatriëncarbonsäureester; F. 108°.

**1,7-Norcarandicarbonsäureester** $CO_2C_2H_5.C_6H_9$:$CHCO_2C_2H_5$. $Kp._{18}$ 160°, aus $\Delta^1$-Tetrahydrobenzoësäureester (S. 390) mit Diazoessigester; die Säure, F. 153°, gibt ein Anhydrid, F. 87°.

**Benznorcaradiëncarbonsäureester** $\begin{matrix}C_6H_4{-}{-}{-}CH \\ | \qquad\quad | \\ CH{=}CH{-}CH\end{matrix}\!\!>CHCO_2C_2H_5$, $Kp._{11}$ 163—164°, aus Naphtalin (S. 526); mit Diazoessigester; Säure, F. 166°, Amid, F. 217°, gibt durch Oxydation Carboxyphenyltrimethylendicarbonsäure $\begin{matrix}CO_2H.C_6H_4CH \\ CO_2H.CH\end{matrix}\!\!>CHCO_2H$, die weiter zu Trimethylentricarbonsäure abgebaut worden ist.

Im Anschluss hieran seien einige Substanzen erwähnt, welche sich von einem condensirten Benzol- und Heptamethylenringe, dem **Phenheptamethylen**, ableiten: **Phenketoheptamethylen** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH_2 \\ [2]CO.CH_2\end{cases}\!\!>CH_2$, Kp. 270°, entsteht durch Condensation von $\delta$-Phenylvaleriansäurechlorid mittelst $Al_2Cl_6$; sein Oxim, F. 109°, gibt durch Reduction Phen-$\alpha$-aminoheptamethylen, dessen Chlorhydrat beim Erhitzen in $NH_4Cl$ und **Phencyclohepten** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2{-}CH_2 \\ [2]CH{=}CH\end{cases}\!\!>CH_2$, Kp. 234°, zerfällt; letzteres wird durch Oxydation zu o-Phenylenbuttercarbonsäure (S. 312) aufgespalten (C. 1903 I, 586, 882). **Phendiketoheptamethylen** $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.CH_2 \\ [2]CO.CH_2\end{cases}\!\!>CH_2$, F. 46°, wird gewonnen durch Ketonspaltung des **Phtalylglutarsäureesters** $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.CH(CO_2R) \\ [2]CO.CH(CO_2R)\end{cases}\!\!>CH_2$, welcher durch Condensation von Phtalsäureester und Glutarsäureester mittelst Natriumalkoholat dargestellt wird (B. **32**, 2227).

Wichtiger sind Combinationen von Benzolkernen mit fünfgliedrigen Kernen und von Benzolkernen miteinander, z. B.:

```
CH⫽CH\C ——CH   CH⫽CH\C—— C/CH\CH   CH⫽CH\C/CH\CH
|       ||   |   |       ||    ||      |   |       ||     |
CH\CH/C\CH2/CH   CH\CH/C\CH2/C\CH⫽CH   CH\CH/C\CH⫽CH
      Inden                Fluoren              Naphtalin

    CH=CH     CH=CH
   /     \   /     \
 CH       C—C       CH      CH⫽CH\C/CH\C/CH\CH
  \\     //  \\    //       |       ||    ||      |
   CH—C         C—CH        CH\CH/C\CH/C\CH⫽CH
       \       /
        CH=CH
     Phenanthren                  Anthracen.
```

Obgleich diese condensirten Kerne im allgemeinen noch den aromatischen Character tragen, weisen sie ihrer eigenthümlichen Structur gemäss in ihrem Verhalten eine Reihe feinerer Abweichungen von den eigentlichen Benzolabkömmlingen auf (vgl. Naphtalin). Durch geeignete Oxydation werden sie schliesslich, wie die Benzolhomologen, in Benzolcarbonsäuren übergeführt. Die Grundkohlenwasserstoffe der hierher gehörigen Gruppen finden sich meist gleich dem Benzol im Steinkohlentheer und werden daraus in grösserer oder geringerer Menge gewonnen. Technisch wichtig sind: das Naphtalin und besonders das Anthracen, der Grundkohlenwasserstoff des Alizarins.

## 1. Inden- und Hydrindengruppe.

Inden $C_6H_4<{}^{\overset{\gamma}{CH}}_{\underset{\alpha}{CH_2}}>CH\beta$ $\qquad$ $C_6H_4<{}^{CH_2}_{CH_2}>CH_2$ Hydrinden.

Das Inden hat seinen Namen von der Structurähnlichkeit mit dem schon länger bekannten Indol (s. d.), dessen Formel man durch Ersatz der Methylengruppe des Indens durch NH erhält.

**Inden** $C_9H_8$, Oel, Kp. 178°, $D_{15}$ 1,040, findet sich neben Cumaron (s. d.), dem es in seinem Verhalten sehr ähnlich ist (B. **28**, 114), in der von 176° bis 182° kochenden Fraction des Steinkohlentheers, aus der es mittelst seiner Pikrinsäureverbindung gewonnen wird (B. **23**, 3276; vgl. **33**, 2257). Auch in den durch Abkühlung des Leuchtgases erhaltenen Condensationsproducten sind erhebliche Mengen Inden enthalten (B. **28**, 1331). Es ist ausserdem aus der synthetischen Hydrindencarbonsäure (S. 523) durch Destillation des Kalksalzes erhalten worden (B. **27**, R. 465), und am bequemsten stellt man es durch Erhitzen von α-Hydrindaminchlorhydrat (S. 524) dar (C. 1900 I, 770). Inden absorbirt Luftsauerstoff und polymerisirt sich beim Stehen, Erhitzen oder Behandeln mit conc. Schwefelsäure zu Indenharz, aus dem durch Destillation Inden z. Th. wiedergewonnen wird, z. Th. scheint es in *Truxen* (vgl. S. 524) und Hydrinden (S. 523) zu zerfallen (B. **33**, 2257; **36**, 640). Mit Chlor und

Brom addirt Inden sich zu Dibrom- und Dichlorhydrinden; analog den Terpenen (S. 402) addirt es auch NOCl und $N_2O_3$: **Indennitrosit**, $\alpha$-F. 108° unter Zers., $\beta$-F. 137° (B. **28**, 1331). Durch Behandlung mit Na und Alkohol wird Inden zu Hydrinden reducirt. Durch Glühhitze vereinigen sich 2 Mol. Inden unter Austritt von 4 H-Atomen zu Chrysen (S. 563).

Durch Erhitzen mit Hologenalkylen und Aetzkali wird das Inden in der $CH_2$-Gruppe alkylirt (B. **33**, 1504). Auch mit Benzaldehyd, Oxalester und Ameisenester condensirt sich das Inden infolge der Beweglichkeit der H-Atome der $CH_2$-Gruppe: Mit Benzaldehyd entsteht durch alkalische Condensation die Verbindung $C_9H_6{:}CHC_6H_5 + C_6H_5CHO$, gelbe Krystalle, F. 135°, und in geringerer Menge **Benzylideninden** $C_9H_6{:}CHC_6H_5$, gelbe Blättchen, F. 88°, mit Zimmtaldehyd: **Cinnamylideninden** $C_9H_6{:}CH.CH{:}CHC_6H_5$, gelbrothe Nadeln, F. 190°, mit Oxalester: **Indenoxalester** $C_9H_7COCO_2C_2H_5$, F. 86—88° (B. **33**, 3395; **36**, 641).

Bz.-**Brominden** $C_6H_3Br(C_3H_4)$, Kp. 243°, entsteht aus Hydrinden mit Brom (B. **26**, 2251) und gibt durch Oxydation Bromphtalsäure.

Derivate des Indens entstehen synthetisch nach folgenden, zum Theil an die Synthesen von Cyclopentanen erinnernden Methoden:

1. Benzolderivate mit der Gruppe $C_6H_5.C.C.CO$ condensiren sich durch Wasserabspaltung zu Indenderivaten:

a) Nitro-$\alpha$-alkylzimmtaldehyde geben durch Reduction Amido-$\beta$-alkylindene (B. **22**, 1830):

$$NO_2.C_6H_4 \diagdown {OCH \atop CH} \gg C.CH_3 \longrightarrow NH_2.C_6H_3 < {CH \atop CH_2} > C.CH_3$$

Nitro-$\alpha$-methylzimmtaldehyd — Amido-$\beta$-methylinden.

Aehnlich liefern Benzylaceton und Benzylacetessigester beim Erwärmen mit Schwefelsäure $\gamma$-Methylinden und $\gamma$-Methylinden-$\beta$-carbonsäure (B. **20**, 1574; A. **247**, 157):

$$C_6H_5 \diagdown {OC - CH_3 \atop CH_2} > CH_3 \rightarrow C_6H_4 < {C = CH_3 \atop CH_2} \gg CH\,; \quad C_6H_5 \diagdown {OC - CH_3 \atop CH_2} > CH.CO_2H \rightarrow C_6H_4 < {C = CH_3 \atop CH_2} \gg C.CO_2H$$

Benzylaceton — $\gamma$-Methylinden — Benzylacetessigsäure — Methylindencarbonsäure.

b) Substituirte Zimmtsäuren geben beim Behandeln mit heisser Schwefelsäure oder $P_2O_5$ (C. 1900 II, 1276) Indonderivate; ebenso liefern halogen- und nitrosubstituirte, sowie im Kern und in der Seitenkette alkylirte Hydrozimmtsäuren Dihydroindone; Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure selber reagiren ebensowenig wie der Zimmtaldehyd (A. **247**, 140; B. **25**, 2095, 2129; **31**, 2095):

$$C_6H_5 \diagdown {HOCO \atop CBr=} \gg CBr \longrightarrow C_6H_4 < {CO \atop CBr} \gg CBr\,;$$

Dibromzimmtsäure — Dibromindon

$$C_6H_5 \diagdown {HOCO \atop CH_2 -} > CH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_4 < {CO \atop CH_2} > CH.C_6H_5$$

$\alpha$-Phenylhydrozimmtsäure — $\beta$-Phenylhydrindon.

2. Derivate des Hydrindens sind, in analoger Weise wie die Tetra- und Pentamethylenderivate (S. 5), durch Einwirkung von Xylylenhalogeniden auf Malonsäureester und Acetessigester mit Natriumalkoholat erhalten worden (B. **17**, 125; **18**, 378):

$$C_6H_4 < {CH_2Br \atop CH_2Br} + Na_2C < {CO_2R \atop CO_2R} \longrightarrow C_6H_4 < {CH_2 \atop CH_2} > C(CO_2R)_2.$$

3a. Der Oxalestercondensation zu Pentamethylenderivaten (S. 5) entspricht die Bildung von $\alpha\gamma$-Diketohydrindenen aus o-Phtalsäureester mit Fettsäureestern oder mit Ketonen (A. **252**, 72; B. **27**, 104, R. 19):

$$C_6H_4<^{COOR}_{COOR} + H_3C.CO_2R \longrightarrow C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH.CO_2R.$$

3b. Die aus Phtalsäureanhydrid mit Fettsäuren gewonnenen Phtalidverbindungen (S. **305**, 373) der Formel $C_6H_4<^{C=\!=CHR}_{CO}>O$ wurden durch Natriumalkoholate in die Natriumverbindungen der isomeren Diketohydrindene umgewandelt (B. **26**, 954, 2576):

$$C_6H_4<^{C=\!=CHR}_{CO}>O \longrightarrow C_6H_4<^{CO}_{CO}>CHR.$$

4. Der cyclischen Ketonbildung von Dicarbonsäuren der Adipinsäurereihe (S. 6) entspricht die Bildung von Hydrindonen durch Destillation der Salze von o-Phenylendiessigsäure und o-Hydrozimmtcarbonsäure (B. **26**, 222, R. 708):

$$C_6H_4<^{CH_2.COOH}_{CH_2.COOH} \rightarrow C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>CO;\ C_6H_4<^{CH_2CH_2COOH}_{COOH} \rightarrow C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>CH_2.$$

5. Sehr bemerkenswerth ist die Bildung von Indenderivaten aus Naphtalinderivaten, wobei ein sechsgliedriger Benzolring in einen fünfgliedrigen Ring umgewandelt wird, ebenso wie aus Benzolderivaten Pentamethylenderivate (S. 39) und aus Phenanthrenchinon u. ä. Fluorenderivate (S. 564) gebildet werden. Diese Umwandlungen erfolgen bei der Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf Naphtole, Naphtochinone, Amidonaphtole u. s. w. (vgl. S. 531). Hierbei entstehen zunächst Ketoderivate des Naphtalins mit der Gruppe CO.CO oder $CO.CCl_2$, welche die Spaltung erleiden (B. **20**, 2890; **21**, 2719). So entsteht aus Dichlor-β-naphtochinon Dichloroxyindencarbonsäure:

$$C_6H_4<^{CO-CO}_{CCl=CCl} \longrightarrow C_6H_4<^{C(OH).CO_2H}_{CCl=}>CCl.$$

Dichlor-β-naphtochinon — Dichloroxyindencarbonsäure.

**Indenderivate:** **γ-Methylinden** $C_6H_4:C_3H_3.CH_3$. Kp. 206°, entsteht synthetisch aus Benzylaceton, ferner aus seiner Carbonsäure durch $CO_2$-Abspaltung. Bz.-**Amido-β-methyl-, -aethyl-, isopropylinden**, F. 98°, 89°, 84° (Bildungsweise 1a S. 521).

**β-Indencarbonsäure** $C_6H_4.C_3H_3.COOH$, F. 222—230°, aus Hydrindencarbonsäure (S. 523) mit Brom. **γ-Methyl-β-indencarbonsäure**, F. 200°, aus Benzylacetessigester.

**β,γ-Dichlor-α-oxyindencarbonsäure**, F. 100°, aus β-Dichlornaphtochinon (s. o.), wird durch Chromsäure zu Dichlorindon oxydirt, durch Erwärmen mit conc. $SO_4H_2$ in Chlorindoncarbonsäure übergeführt (B. **28**, R. 279).

**β,γ-Diphenylindon** $C_6H_4<^{C(C_6H_5)}_{CO-\!-}>C(C_6H_5)$, granatrothe Krystalle, F. 151°, entsteht neben Triphenylacrylsäure (S. 507) bei der Condensation von Benzophenonchlorid mit Phenylessigester; es wird durch Reduction zu Triphenylpropan, durch Schmelzen mit Kali zu α,β-Diphenylvinyl-o-benzoësäure gespalten, aus der es, ebenso wie aus der Triphenylacrylsäure durch Erhitzen mit Chlorzink wieder gewonnen wird (B. **30**, 1281).

**β-Phenyl-o-, m- und p-nitroindon** $NO_2C_6H_3<^{CH}_{CO}>C(C_6H_5)$, F. 139°,

205° und 215—217°, aus o-, m- und p-Nitrophenyl-α-phenylzimmtsäure (C, 1900 II, 1276).

**γ-Phenylindon-β-essigsäure** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)}{CO}>CCH_2COOH$, orangegelbe Prismen, F. 167°, aus Diphenylitaconsäure (S. 494) mit conc. Schwefelsäure, wird durch längere Einwirkung der Mineralsäure zu dem gesättigten Lacton. F. 120°, isomerisirt (B. **35**, 1727).

**γ-Bromindon** $C_6H_4:C_3BrHO$, F. 64°, **β.γ-Dichlor-** und **Dibromindon** $C_6H_4:C_3Br_2O$, F. 90° und 123°, werden synthetisch aus Monobrom-, Dichlor- und Dibromzimmtsäure (B. **32**, 2477; **33**, 2426) erhalten; das γ-Halogenatom ist in diesen Substanzen beim Erwärmen mit Natronlauge bez. fetten oder aromatischen Aminen leicht durch OH und NHR ersetzbar: **β-Chlor-** und **β-Brom-γ-oxyindon**, F. 114° und 119°; **γ-Anilidoindon**, F. 205° u. Zers., wird durch Salzsäure in Diketohydrinden (S. 524) verwandelt. Ebenso reagirt ein Halogenatom leicht mit Na-Malonester, Na-Acetessigester u. s. w. Die entstehenden Substanzen: $(C_9H_4BrO)CH(CO_2C_2H_5)_2$, F. 130°, $(C_9H_4BrO)CH(COCH_3)CO_2C_2H_5$, F. 81°, sind schwach gelblich gefärbt, geben aber mit Alkalien schön purpurrothe, an Cochenillelösungen erinnernde Färbungen (B. **31**, 2079, 2903; **33**, 2418, 2425). Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Dichlor- und Dibromindon s. B. **35**, 2938.

**Perchlorindon** $C_6Cl_4:C_3Cl_2O$, F. 149°, entsteht in eigenthümlicher Reaction aus einem monocyclischen *Penten*derivat, der Hexachloroxy-R-pentencarbonsäure, dem Spaltungsproduct von Hexachlordiketo-R-hexen, durch Erwärmen mit Wasser oder Natriumacetatlösung (A. **272**, 243; B. **28**, 521).

**Hydrindenderivate: Hydrinden** $C_6H_4:C_3H_6$, Oel, Kp. 177°, entsteht durch Reduction von Inden mit Na und Alkohol und findet sich auch im Steinkohlentheer in der *Cumol*fraction, aus der es durch Vermittelung seiner Sulfosäure gewonnen wird (B. **33**, 735; **34**, 1257); durch Erhitzen mit Wasserstoff und fein vertheiltem Nickel wird es zu Oktohydrinden $C_9H_{16}$, Kp. 164°, reducirt (C. 1903 II, 989). **Dichlor-** und **Dibromhydrinden** $C_6H_4:C_3H_4Br_2$, Oel und F. 44°, geben beim Erwärmen mit Wasser **Chlor-** und **Bromoxyhydrinden**, F. 129° und 131°, die in der Kälte durch Ammoniak in **Amidooxyhydrinden**, F. 133°, umgewandelt werden; letzteres geht durch salpetrige Säure in **β,γ-Dioxyhydrinden**, *Hydrindenglycol* $C_6H_4:C_3H_4(OH)_2$, F. 99°, über, das auch aus Inden mit Permanganat entsteht (B. **26**, 1539; **32**, 30). Das Chloroxyhydrinden gibt durch Oxydation mit der berechneten Menge Permanganat Homophtalsäure (G. Schroeter).

**Hydrinden-β-carbonsäure** $C_6H_4(CH_2)_2CH.CO_2H$, F. 130°, wird durch Destillation ihrer Salze in Inden, durch Brom in Indencarbonsäure übergeführt, durch $MnO_4K$ zu Phtalonsäure (S. 341) oxydirt. Sie entsteht durch $CO_2$-Abspaltung aus **Hydrinden-β-dicarbonsäure**, F. 199°, deren Ester synthetisch aus Xylylenbromid mit Malonsäureester entsteht; aus Xylylenbromid mit Acetessigester entsteht **β-Acethydrindencarbonsäureester** $C_6H_4(CH_2)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{CO_2R}$.

**Hydrinden-β-methyl-, -aethyl- und -phenylketon** entstehen durch Destillation der Ca-Salze von Hydrindencarbonsäure mit Essigsäure, Propionsäure, Benzoësäure (B. **26**, 1539).

**α-Hydrindon**, *α-Indanon* $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>CH_2$, F. 41°, Kp. 244°, entsteht durch trockene Destillation von o-Carbohydrozimmtsäure (S. 312), aus o-Cyanhydrozimmtsäureester (S. 312) beim Erwärmen mit conc. Salzsäure, sowie aus

β-Phenylpropionsäurechlorid, mit $Al_2Cl_6$ (C. 1894 II, 92). Phenylhydrazon, F. 131°, Das Oxim, F. 146°, wird durch Reduction in *α*-**Amidohydrinden**, *Hydrindamin*, Kp. 220°, übergeführt, dessen Chlorhydrat beim Erhitzen fast quantitativ in Chlorammon und Inden zerfällt, mit Nitrit: *α*-**Oxyhydrinden**, F. 54°, liefert (B. **26**, R. 708; C. 1899 II, 252; 1900 I, 770). Durch $PCl_5$ wird *α*-Hydrindonoxim in Hydrocarbostyril umgewandelt (Beckmann'sche Umlagerung) (B. **27**, R. 598): $C_6H_4<^{CH_2\text{———}}_{C(NOH)}>CH_2 \longrightarrow C_6H_4<^{CH_2-CH_2}_{NH-\dot{C}O}$.

**Hydrindonazin** $C_9H_8$:N.N:$C_9H_8$, F. 165°, aus dem Oxim mit Hydrazin; mit salpetriger Säure gibt das Hydrindon: **Isonitrosohydrindon** $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>C{=}NOH$, F. 210° u. Zers., das mit Phenylhydrazin ein Osazon, F. 229°, isomer mit dem aus *α,γ*-Diketohydrinden gewonnenen Dihydrazon (s. u.), durch Reduction: **β-Amido-α-hydrindon** liefert (B. **29**, 2605, R. 869; C. 1897 I, 860). Mit Benzaldehyd (vgl. B. **34**, 412) gibt α-Hydrindon eine Benzylidenverbindung $C_9H_6O$:$CHC_6H_5$, gelbe Krystalle, F. 114°, das auch aus α-Benzylzimmtsäure mit conc. Schwefelsäure entsteht (S. 510); 2 Mol. Hydrindon condensiren sich zu Anhydrobishydrindon $C_9H_6O$:$C_9H_8$, F. 143°, das bei weiterer Condensation den Kohlenwasserstoff *Truxen* $(C_9H_6)x$ (vgl. S. 520) liefert (C. 1894 II, 92; B. **31**, 720; **33**, 3085; **36**, 645).

Durch Erhitzen von o-, m- und p-Methylhydrozimmtsäure entstehen o-, m- und p-**Methyl-*α*-hydrindon**, deren Constitution aus der Oxydation zu verschiedenen Methyl-o-phtalsäuren hervorgeht. Aehnlich verhalten sich Bz.-**Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrohydrindone** (B. **25**, 2095).

**β-Methyl-*α*-hydrindon**, Kp.$_{11}$ 168°, (C. 1902 I, 661) und **β-Phenyl-α-hydrindon**, F. 78°, entstehen aus α-Methyl- und α Phenylhydrozimmtsäure; durch Schütteln der aetherischen Lösung mit Natronlauge wird das β-Phenylhydrindon theils in ***β*-Phenyloxyhydrindon**, F. 129°, theils durch Ringspaltung in Desoxybenzoïn-o-carbonsäure $C_6H_4(COOH).CH_2.COC_6H_5$ (S. 503) übergeführt (B. **26**, 2095). ***γ*-Phenyl-*α*-hydrindon**, F. 78°, entsteht aus *β,β*-Diphenylpropionsäure (B. **26**, 2128).

**Tetrachlor-α-hydrindon** $C_6H_4$:$C_3Cl_4O$, F. 108°, das Additionsproduct von Chlor an Dichlorindon (S. 523), wird durch Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge leicht zu o-Trichlorvinylbenzoësäure gespalten (S. 353). **Chlordibromhydrindon-γ-carbonsäure** $C_6H_4$:$[C_3ClBr_2O(COOH)]$, F. 171°, aus Chlorindon-*γ*-carbonsäure (S. 522) und Brom, wird ebenso zu Bromchlormethylenhomophtalsäure gespalten (S. 531).

***β*-Hydrindon**, *β-Indanon* $C_6H_4(CH_2)_2CO$, F. 61°, Kp. 220—225° u. Zers., entsteht durch Destillation von o-phenylendiessigsaurem Kalk (S. 522), sowie durch Erwärmen von Hydrindenglycol (S. 523) oder dessen Monomethylaether mit Schwefelsäure; Hydrazon, F. 120°. Das Oxim, F. 155°, gibt durch Reduction ***β*-Amidohydrinden** (B. **26**, R. 709); **Diisonitroso-β hydrindon** $C_6H_4[C(NOH)]_2$ CO, F. 233° u. Z. Aehnlich dem *α*-Hydrindon und dem Diketohydrinden condensirt sich das *β*-Hydrindon leicht zu Anhydro-bis-*β*-hydrindon $C_9H_6O$:$C_9H_8$, F. 170° (B. **32**, 28).

***α,γ*-Diketohydrinden**, *α,γ-Indandion* $C_6H_4(CO)_2CH_2$, F. 130° u. Zers., entsteht aus seiner Carbonsäure (S. 526), über seine Bildung aus *α*-Naphtochinon mit salpetriger Säure s. S. 532; es bildet farblose Nadeln, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen; die H-Atome der zwischen den beiden Ketogruppen befindlichen Methylengruppe haben sauren Charakter. Mit Phenylhydrazin bildet es ein Monohydrazon, F. 163°, und ein Dihydrazon $C_6H_4$ $(C:NNHC_6H_5)_2CH_2$, F. 171°; durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid wird

das Monohydrazon eines Triketohydrindens $C_6H_4(CO)_2C:NNHC_6H_5$ gewonnen, das auch durch Spaltung von Benzaldiketohydrinden $C_6H_4(CO)_2C{=}CHC_6H_5$, dem Condensationsproduct von Benzaldehyd mit Diketohydrinden, durch Phenylhydrazin entsteht. Das durch Condensation von Protocatechualdehyd mit Diketohydrinden gewonnene 3,4-**Dioxybenzaldiketohydrinden**, F. 257°, ist ein beizenziehender Farbstoff (B. **30**, 1185); auch mit p-Amidobenzaldehyden entstehen schwach basische Farbstoffe, o-Amidobenzaldehyd liefert das sog. Chinolenphenylenketon $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH{=}C{-}{-} \\ [2]N{-}{-}\dot{C}.CO\end{matrix}\right\}C_6H_4$, F. 175° (B. **34**, 2467). Mit Orthoameisensäureester condensirt sich Indandion zu den Verbindungen $C_6H_4(CO)_2C:CHOH$ und $C_6H_4(CO)_2C:CH.CH(CO)_2C_6H_4$, mit Ammoniak erhält man aus letzterer: Dibenzoylenpyridin $\begin{matrix}CO{-}C\ CH:C{-}CO \\ \dot{C}_6H_4.\dot{C}.N:\dot{C}{-}\dot{C}_6H_4\end{matrix}$ (C. 1903 II, 950). Durch Erwärmen des Diketohydrindens für sich oder Kochen mit Wasser bildet sich **Anhydrobisdiketohydrinden**, *Bindon* $C_6H_4(CO)_2C{=}C{<}\begin{matrix}C_6H_4 \\ CH_2\end{matrix}{>}CO$, welches intensiv gefärbte Metallverbindungen liefert; durch Erhitzen mit aromatischen Aminen liefert es unter Wasseraustritt schön blaue Farbstoffe, ähnlich wie das Cörulignon (S. 451) (B. **30**, 3137); mit Phenylhydrazin wird es in 2 Molecüle Diketohydrindendihydrazon gespalten (A. **277**, 362; B. **34**, 3269). Das Anhydrobisdiketohydrinden vermag sich noch weiter zu höhermolecularen Körpern zu condensiren (B. **31**, 2935; **33**, 2433).

**β-Methyldiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2CHCH_3$, F. 85° entsteht aus seiner Carbonsäure, sowie durch Umlagerung von Aethylidenphtalid (S. 368, 522); seine Natriumverbindung gibt mit Jodmethyl **β-Dimethyldiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)_2$, das auch aus dem Dinatriumsalz der Diketohydrindencarbonsäure mit $JCH_3$ gewonnen wird. **β-Phenyldiketohydrinden**, F. 145°, wird aus Benzalphtalid erhalten. Das in ähnlicher Weise durch Umlagerung von Aethindiphtalyl (S. 516) mit Natriumalkoholat entstehende *Isäthindiphtalyl*, violette Nadeln, F. über 350°, das früher für Bisdiketohydrinden gehalten wurde, leitet sich neueren Arbeiten zufolge von einem aus 2 Naphtalinkernen bestehenden Kohlenwasserstoff: Naphtacen $C_{16}H_{12}$ ab, und hat folgende Structur: $C_6H_4{<}\begin{matrix}C(OH):C.CO \\ C(OH):\dot{C}.CO\end{matrix}{>}C_6H_4$ (B. **31**, 1272).

Durch Oxydation des Diketohydrindenkaliums mit Kaliumpersulfat erhält man **Diphtalaethen** $C_6H_4(CO)_2C:C(CO)_2C_6H_4$, welchem seiner indigoähnlichen Structur halber der Name *Indenigo* gegeben worden ist. Es bildet alizarinrothe Nadeln, die bei 200° u. Zers. sublimiren (B. **30**, 386).

**β-Dichlordiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2CCl_2$, F. 125°, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf γ-Oxychlorindon (S. 523). Es wird durch verdünnte Natronlauge leicht in o-Phtalsäure gespalten (B. **21**, 491, 2380).

**β-Bromdiketohydrinden** $C_6H_4(C_3O_2HBr)$ ist identisch mit β-Brom-γ-oxyindon (S. 523) und entsteht auch aus Diketohydrindencarbonester durch Bromiren und Verseifen. Beim Kochen mit Wasser gibt es **Dibromdiketohydrinden** $C_6H_4.C_3O_2Br_2)$ (Const. vgl. auch A. **322**, 244) und schliesslich **Trisdiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2C[CH(CO)_2C_6H_4]_2$; letzteres entsteht auch bei der Einwirkung von Jod auf Na-Diketohydrindencarbonsäureester, bei Ueberschuss von Jod wird **β-Dijoddiketohydrinden** $C_6H_4(C_3O_2I_2)$ gebildet (B. **33**, 2433; **34**, 2145 ff).

**Diketohydrindencarbonsäureester** $C_6H_4(CO)_2CH.CO_2R$, F. 75—78⁰, aus Phtalsäureester mit Essigester und Natriumalkoholaten, wird ebenso wie die entsprechende Säure, welche auch durch Umlagerung der Phtalylessigsäure (S. 373) entsteht (B. **26**, 954), sehr leicht in Diketohydrinden übergeführt. **β-Methyldiketohydrindencarbonsäureester** $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)CO_2R$, aus Phtalsäureester und Propionsäureester. Weitere Derivate des Diketohydrindens s. B. **31**, 2084 ff.

**β-Acetyl-** und **Benzoyldiketohydrinden** $C_6H_4(CO)_2CH.COR$, F. 110⁰ und 108⁰, aus Phtalsäureester mit Aceton und Acetophenon, scheinen durch Alkalien sehr leicht aufspaltbar zu sein (B. **27**, 104).

**Indacen** wird die tricyclische Combination eines Benzolkerns mit zwei Cyclopentenkernen genannt; aus m-Xylylendiacetessigester mit 80-procentiger Schwefelsäure entsteht Dimethylindacendicarbonsäure:

$$CO_2HC{<}{\substack{C(CH_3)\\CH_2}}{>}C_6H_2{<}{\substack{C(CH_3)\\CH_2}}{>}CCO_2H;$$

aus Pyromellithsäureester, Essigester und Natrium **Tetraketohydrindacendicarbonsäureester** $CO_2RCH(CO)_2C_6H_2(CO)_2CHCO_2R$ (B. **34**, 2779).

Eine Vereinigung des Pentenkerns mit zwei Benzolkernen, ein Dibenzopenten, stellt das **Fluoren** dar, welches in Gemeinschaft mit dem Chrysenfluoren und Picenfluoren erst im Anschluss an die condensirten Kerne der Phenanthrengruppe (S. 558, 562), Phenanthren, Chrysen und Picen, zu denen die erstgenannten Körper in nahen genetischen Beziehungen stehen, abgehandelt wird.

## 2. Naphtalingruppe.

Das Naphtalin $C_{10}H_8$, unter den Destillationsproducten des Steinkohlentheers 1816 von Garden aufgefunden, zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Benzol, von dem es sich durch die Zusammensetzungsdifferenz $C_4H_2$ unterscheidet. Es entsteht gleich dem Benzol durch Einwirkung von Glühhitze auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen, daher sein Vorkommen im Steinkohlentheer. Durch Ersetzung der Wasserstoffatome leitet sich vom Naphtalin eine Reihe von den Benzolkörpern ganz analogen Derivaten ab.* Von den zahlreichen Abkömmlingen des Naphtalins werden im Folgenden nur die wichtigeren berücksichtigt.

### Constitution des Naphtalinkernes.

Das Verhalten des Naphtalins wird in befriedigender Weise durch die zuerst von Erlenmeyer sen. (A. **137**, 346) aufgestellte Formel erklärt:

H H
H H
H H
H H

derzufolge dasselbe aus 2 Benzolkernen besteht, denen zwei in Orthostellung befindliche C-Atome gemeinsam sind. Bewiesen wurde diese Formel von Graebe 1866 (A. **149**, 20).

Das Vorhandensein eines Benzolkerns ergibt sich aus der Oxydation des Naphtalins zu o-Phtalsäure (S. 29, **304**). Durch Oxydation von Dichlornaphtochinon $C_6H_4:C_4Cl_2O_2$ erhält man ebenfalls o-Phtalsäure; verwandelt man aber das Dichlornaphtochinon mit $PCl_5$ in Tetrachlornaphtalin, so gibt dieses durch Oxydation Tetrachlor-o-phtalsäure. Es ist also im zweiten Falle der Benzolkern oxydirt worden, der im ersteren unangegriffen blieb. Ein ganz ähnlicher Weg der Beweisführung wurde bereits früher (S. 29) erwähnt: Nitronaphtalin, durch Nitriren von Naphtalin erhalten, liefert Nitro-o-phtalsäure; Amidonaphtalin aber, durch Reduction des obigen Nitronaphtalins erhalten, liefert o-Phtalsäure:

$NH_2$ $NO_2$ $NO_2$

COOH — ← — ← — → — COOH
COOH — — COOH

Daraus geht hervor, dass das Naphtalin aus zwei symmetrisch condensirten Benzolkernen bestehen muss. Ueber andere Formeln, wie die »centrische« von Bamberger und die Armstrong'sche Formel vgl. B. **23**, R. 337, 692; **24**, R. 651, 728; vgl. a. A. **306**, 136.

Bamberger Armstrong.

**Isomerieen der Naphtalinderivate.** Die durch diese Formel des Naphtalins bedingten Isomerieen seiner Derivate stehen mit den thatsächlichen Verhältnissen in Uebereinstimmung. Man bezeichnet die Substituenten nach dem Schema:




Durch Ersatz eines H-Atoms im Naphtalin können zwei isomere Monoderivate entstehen, die man als α- und β-Derivate unterscheidet, je nachdem der Substituent dem, beiden Kernen gemeinschaftlichen Complex $\begin{matrix}\diagdown C \diagup\\ \|\\ \diagup C \diagdown\end{matrix}$ benachbart oder durch eine CH-Gruppe davon getrennt ist. Die Stellungen 1, 4, 5, 8 ($\alpha_1$, $\alpha_2$, $\alpha_3$, $\alpha_4$) einerseits und 2, 3, 6, 7 ($\beta_1$, $\beta_2$, $\beta_3$, $\beta_4$) andrerseits sind gleichwertig. Für die Gleichwerthigkeit der vier α-Stellungen ist der Beweis von Liebermann (A. **183**, 254) und Atterberg (B. **9**, 1736) erbracht worden. Die hierbei angewendete Methode ist eine ähnliche wie die zum Nachweis der Gleichwerthigkeit der Benzolwasserstoffatome (S. 25) befolgte.

Ob ein Substituent $\alpha$- oder $\beta$-Stellung einnimmt, entscheidet meist die Oxydation zu dem betreffenden o-Phtalsäurederivat, z. B. entsteht aus $\alpha$-Nitronaphtalin: [1,2,3]-Nitrophtalsäure, folglich muss die Nitrogruppe der Ansatzstelle des zweiten Benzolkerns im Naphtalin benachbart sein. Die Constitution des $\alpha$-Oxynaphtalins oder $\alpha$-Naphtols geht auch aus seiner Synthese mittelst Phenylisocrotonsäure $C_6H_5.CH{:}CH.CH_2.COOH$ (S. 359, 529) hervor. Ausserdem können nur $\alpha$-Derivate des Naphtalins in, dem p-Benzochinon analoge Chinone übergeführt werden, da nur diese ein freies H-Atom in Parastellung zum Substituenten haben. Durch letzteren Umstand werden auch noch andere Eigenthümlichkeiten im Verhalten der Naphtalinderivate bedingt, so das Vereinigungsvermögen der Naphtole und Naphtylamine mit Diazokörpern (S. 542) u. a. m.

Disubstitutionsproducte des Naphtalins vermögen bei gleichen Substituenten bereits in zehn Isomeren aufzutreten, die man durch Zahlen oder Präpositionen (B. 26, R. 533) bezeichnet[1]):

| 1,2 | 1,3 | 1,4 | 1,5 | 1,6 | 1,7 | 1,8 | 2,3 | 2,6 | 2,7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ortho- | Meta- | Para- | Ana- | Epi- | Kata- | Peri- | | Amphi- | Pros- |

Ueber Berechnung der Isomeriemöglichkeiten bei Naphtalinderivaten s. B. 33, 2131.

Die Stellung der Substituenten in Diderivaten lässt sich häufig ebenfalls durch das Oxydationsverfahren entscheiden, indem man dadurch zunächst feststellen kann, ob die Substituenten in demselben Kern (*isonuclear*) oder in verschiedenen Kernen (*heteronuclear*) stehen. Isonucleare Substitutionsproducte mit benachbarten Substituenten zeigen im Allgemeinen das nämliche Verhalten wie die Orthosubstitutionsproducte des Benzols, indem sie ähnliche Condensationsproducte (S. 107, 182, 187, 191) bilden wie jene. Indessen scheint ein Unterschied zwischen Stellungen, wie 1,2 und 2,3, zu bestehen; z. B. zeigen sich nur solche Amidonaphtaline zur Naphtochinolinringbildung (s. d.) befähigt, in denen sich der Pyridinring an $\alpha$-$\beta$-ständige C-Atome anschliessen kann. Man muss annehmen, dass die doppelten Bindungen im Naphtalin nicht so leicht verschiebbar sind wie im Benzol (S. 33). Eigenthümlich ist ferner das Verhalten der 1,8- oder Peri-Derivate des Naphtalins, welche ganz ähnlich den o-Diderivaden eine Reihe von Heteroringbildungen zeigen.

## Naphtalinringbildungen.

Naphtalin bildet sich durch pyrogene Condensation aus einer Reihe von Kohlenstoffverbindungen, wie *Aethylen*, *Acetylen*, *Aether*, u. s. w. Wichtiger sind solche Bildungsweisen des Naphtalinkerns, bei denen bereits ein Benzolkern vorgebildet ist:

1. Ein Gemisch von *Benzol* und *Acetylen* durch glühende Rohre geleitet liefert Naphtalin (Bull. 7, 306).

---

[1]) In dem folgenden Schema ist, in ähnlicher Weise wie bei dem Benzol (S. 30), das Doppelsechseck des Naphtalins durch zwei parallele Striche ersetzt.

2. Beim Leiten von *Phenylbutylen* $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ oder dessen Dibromid in Dampfform über glühenden Aetzkalk entsteht Naphtalin:

$$C_6H_5\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \vert\\ CH_2=CH\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ \vert\\ CH=CH\end{matrix}\right. + 4H.$$

Aehnliche Reactionen sind die Bildung der *Phenyldihydronaphtoësäure* aus *Dibenzalpropionsäure* (S. 514) mit Eisessig-Schwefelsäure und der *Phenylbromtetrahydronaphtoësäure* aus *Benzylphenylisocrotonsäure* (S. 514) mit Brom.

3. Aus *Xylylenbromid* und *Acetylentetracarbonsäureesternatrium* entsteht Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester, das beim Verseifen Tetrahydronaphtalindicarbonsäure liefert, deren Silbersalz durch Destillation in Naphtalin übergeht (Baeyer und Perkin, B. **17**, 488; vgl. Bildung des Tetramethylen- und Indenrings S. 5 u. 522):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2Br\\ CH_2Br\end{matrix}\right. + \begin{matrix}NaC(CO_2R)_2\\ \vert\\ NaC(CO_2R)_2\end{matrix} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2-C(CO_2R)_2\\ \vert\\ CH_2-C(CO_2R)_2\end{matrix}\right. .$$

4. Aus *Phenylisocrotonsäure* bildet sich beim Erhitzen $\alpha$-Naphtol (Fittig u. Erdmann, B. **16**, 43; A. **247**, 372; **255**, 263; **275**, 284; vgl. Bildung von Indenderivaten S. 522):

$$C_6H_5\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ \vert\\ OC(OH)-CH_2\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ \vert\\ C(OH)=CH\end{matrix}\right. + H_2O$$

Phenylisocrotonsäure $\alpha$-Naphtol.

Ganz ähnlich entstehen 5-, 6- und 7-*Chlor*-1-*naphtol* aus o-, m- und p-*Chlorphenylparaconsäure*, aus $\alpha$- und $\beta$-*Methylparaconsäure*: 2- und 4-Methylnaphtol, aus $\beta$-*Benzallaevulinsäure* $C_6H_5\left\langle\begin{matrix}CH=C.COCH_3\\ \vert\\ OC(OH)-CH_2\end{matrix}\right.$: $\alpha$-Naphtol-3-methylketon (B. **26**, 345); $\alpha,\gamma$-Diphenylacetessigester $C_6H_5\left\langle\begin{matrix}CH_2-CO\\ \vert\\ ROCO-CH(C_6H_5)\end{matrix}\right.$ liefert beim Erhitzen mit conc. $H_2SO_4$: 2-Phenyl-1,3-dioxynaphtalin (A. **296**, 14); ähnlich gibt Phenacetylmalonsäureester: 1,3-Dioxynaphtalin-2-carbonsäureester (A. **298**, 374), Cinnamylidenhippursäure, bez. die aus dieser durch Zersetzung entstehende Cinnamylbrenztraubensäure $C_6H_5\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ CO(COOH).CH_2\end{matrix}\right.$: $\alpha$-Naphtoësäure (B. **35**, 384).

5. Beim Erhitzen von *Anilin* mit *Brenzschleimsäure* (s. d.) und Chlorzink auf 300° entsteht $\alpha$-Naphtylamin (B. **20**, R. 221):

$$NH_2.C_6H_5 + O\left\langle\begin{matrix}CO_2H.C=CH\\ \vert\\ CH=CH\end{matrix}\right. = NH_2.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ \vert\\ CH=CH\end{matrix}\right. + CO_2 + H_2O$$

Anilin Brenzschleimsäure $\alpha$-Naphtylamin.

Aehnlich bildet sich $\alpha$-Naphtylamin durch Erhitzen von HCl-Anilin mit Mannit unter Druck.

6. 2 Mol. Styrolenalkohol oder Phenylglycol (S. 315) werden durch verdünnte $H_2SO_4$ zu $\beta$-Phenylnaphtalin condensirt (A. **240**, 137):

$$C_6H_5\left\langle\begin{matrix}CH(OH).CH_2(OH)\\ +\\ CH_2(OH)-CH(OH)C_6H_5\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ \vert\\ CH=C.C_6H_5\end{matrix}\right. + 4H_2O.$$

Als Zwischenproduct entsteht dabei Phenylacetaldehyd.

7. Eigenthümlich ist die Bildung eines Naphtalinderivats bei der Oxydation von Bromprotocatechusäure mit Salpetersäure; es entsteht dabei eine Dibrom-β-naphtochinoncarbonsäure (A. **293**, 120):

$$2COOH.C_6H_2Br(OH)_2 \longrightarrow COOH.C_6H_2Br<\begin{matrix}CO-CO\\ CH=CBr.\end{matrix}$$

## Naphtalinringspaltungen.

Das Naphtalin und die meisten Naphtalinderivate werden durch energisch wirkende Oxydationsmittel in o-Phtalsäure und substituirte o-Phtalsäuren unter Zerstörung eines Benzolkernes übergeführt; erleichtert wird die Oxydation durch Einführung einer Amidogruppe in den zu oxydirenden Kern (vgl. S. 527). Naphtole und Naphtolderivate werden durch Erhitzen mit Alkali und oxydirenden Metalloxyden bis zu Phtalsäure und Benzoësäure abgebaut (C. **1903** I, 1106). In manchen Fällen ist es gelungen, durch Mässigung der Oxydationswirkung Zwischenproducte der Oxydation oder sogar die primären Ringspaltungsproducte festzuhalten.

1. Aufspaltung durch gelinde Oxydation: a) Naphtalin liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben Phtalsäure *Phenylglyoxyl*-o-*carbonsäure* (S. 341) (B. **28**, R. 490; **31**, 369):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\ CH=CH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO.COOH\\ COOH\end{matrix}$$

Naphtalin — Phenylglyoxyl-o-carbonsäure.

b) α- und β-Naphtol mit alkalischer Permanganatlösung oxydirt liefern ebenfalls o-Carbophenylglyoxylsäure; aus β-Naphtol wurde bei vorsichtiger Oxydation neben andern Körpern o-*Zimmtcarbonsäure* (S. 369) erhalten (M. **10**, 115); neben diese Reaction stellen wir die Aufspaltung des Nitroso-β-Naphtolnatriums (S. 548) durch Erhitzen auf 250° zu o-Cyanzimmtsäure (C. **1901** I, 69):

$$C_6H_4\begin{cases}CH=COH\\ CH-CH\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}COOH \quad COOH\\ CH=CH\end{cases}; \quad C_6H_4\begin{cases}C(NO).CONa\\ CH=CH\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CN \quad COONa\\ CH=CH\end{cases}$$

β-Naphtol — o-Zimmtcarbonsäure — Nitroso-β-naphtol — o-Cyanzimmtsäure.

Bei der Oxydation von α-Nitronaphtalin mit $MnO_4K$ treten Producte auf, die bei der Reduction u. a. *Isatincarbonsäure* $NH_2[3]C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [2]COCOOH\end{cases}$ ergeben (B. **28**, 1641). Naphtalsäure (S. 552) liefert *Phenylglyoxyldicarbonsäure* (S. 342).

c) Besonders leicht gelingt die Spaltung hydrirter Naphtalinderivate (S. 555): Dihydro-β-naphtol gibt mit Permanganat *Dihydroisocumarincarbonsäure*, Tetrahydronaphtylenglycol liefert mit Bichromat in der Kälte *Phenylen*-o-*diessigsäure* (S. 312) (B. **26**, 1833):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CHOH\\ CH=CH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH\\ COO\diagup COOH\end{matrix};$$

Dihydro-β-naphtol — Dihydroisocumarincarbonsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CHOH\\ CH_2-CHOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2COOH\\ CH_2COOH\end{matrix}$$

Tetrahydronaphtylenglycol — o-Phenylendiessigsäure.

ac-Tetrahydronaphtylamin liefert mit Permanganat: o-*Hydroximmtcarbonsäure* (S. 312), ar-Tetrahydronaphtylamin dagegen durch Oxydation des amidirten Benzolkerns *Adipinsäure* neben Oxalsäure (B. **22**, 767):

$$C_6H_4\langle{}^{CH(NH_2).CH_2}_{CH_2 — \dot{C}H_2} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{COOH\ \ COOH}_{CH_2 — \dot{C}H_2};$$

ac-Tetrahydronaphtylamin → o-Carbohydrozimmtsäure,

$$NH_2.C_6H_3\langle{}^{CH_2—CH_2}_{CH_2—\dot{C}H_2} \longrightarrow {}^{HOOC}_{HOO\dot{C}} + {}^{HOOC\,CH_2—CH_2}_{HOOC.CH_2—\dot{C}H_2}$$

ar-Tetrahydronaphtylamin → Oxalsäure Adipinsäure.

2. Aufspaltung durch gleichzeitige Chlorirung und Oxydation. Mannigfaltig sind die Ringspaltungen, welche vom $\beta$-Naphtochinon und dessen Derivaten aus mittelst Chlor oder unterchloriger Säure bewirkt wurden, und welche den Benzolringspaltungen (S. 39) ganz analog verlaufen. Dabei kann man zwei Gruppen unterscheiden: entweder es wird aus dem Naphtalinring zunächst ein Indenring gebildet, der dann weiterhin durch Spaltung in o-Diderivate des Benzols übergeführt wird, wie beim Dichlornaphtochinon (s. u.); oder die Spaltung verläuft ohne intermediäre Indenbildung, wie beim β-Naphtochinon oder dem Nitro-$\beta$-naphtochinon (s. u.) (Zincke, B. **27**, 2753 u. a. O.).

Beispiele: a) β-Naphtochinon liefert durch Einwirkung von unterchloriger Säure Dioxydiketotetrahydronaphtalin, welches durch Ringspaltung in o-Phenylglycerincarbonsäurelacton (S. 341) übergeführt wird (B. **25**, 3599):

$$C_6H_4\langle{}^{CO—CO}_{CH=\dot{C}H} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO——CO}_{CHOH—\dot{C}HOH} \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO—O\diagdown COOH}_{CHOH—\dot{C}H}$$

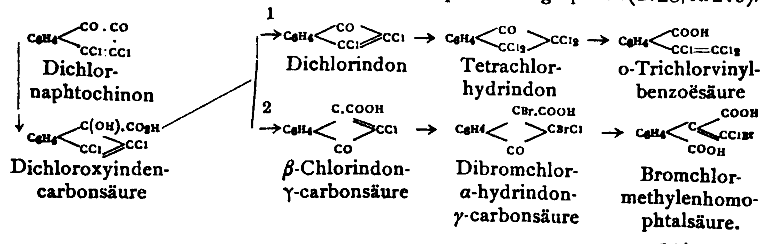
$\beta$-Naphtochinon → Dioxydiketotetradydronaphtalin → o-Phenylglycerincarbonsäurelacton.

b) Nitro-β-naphtochinon liefert mit Chlor zunächst ein Chloradditionsproduct, welches leicht unter Ringspaltung in o-($\alpha$,β-Dichlornitraethyl)-benzoylameisensäure übergeht; letztere gibt durch Oxydation mit Chromsäure unter Verlust von HCl und $CO_2$ Nitrochlormethylphtalid, welches auch direct durch Behandlung des Nitrochinons mit Chlor und Wasser erhalten wird (B. **25**, R. 732):

$$C_6H_4\langle{}^{CO—CO}_{CH=\dot{C}.NO_2} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO—CO}_{CHCl.\dot{C}ClNO_2} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO.COOH}_{CHCl.CHClNO_2} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH}\rangle O\ \ \underline{\ }CHClNO_2$$

Nitro-β-naphtochinon → Chloradditionsproduct → o-($\alpha$,β-Dichlornitroaethyl)-benzoylameisensäure → Nitrochlormethylphtalid.

c) 3,4-Dichlor-β-naphtochinon wird durch Alkali in Dichloroxyindencarbonsäure (S. 522) umgelagert: letztere kann gespalten werden 1. indem man sie durch $CrO_3$ in Dichlorindon überführt, dessen Chloradditionsproduct, Tetrachlorhydrindon, durch alkoholisches Natron o-Trichlorvinylbenzoësäure liefert; oder 2. man erhitzt die Säure mit Vitriolöl auf 100° bis 110°, wobei sie in $\beta$-Chlorindon-$\gamma$-carbonsäure übergeht; das Bromadditionsproduct letzterer Säure wird durch Alkali zu $\alpha$-Chlorbrommethylenhomophtalsäure gespalten (B. **28**, R. 279):



3. Ein Uebergang des Naphtalinkerns in den Indenkern ist auch bewirkt worden durch Einwirkung von flüssiger salpetriger Säure auf α-Naphtochinon; dabei entsteht zunächst Diketohydrindennitrosit, welches bei vorsichtiger Behandlung mit Wasser in α,γ-Diketohydrinden (S. 524) übergeht (B. **33**, **543**):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO_CH\\CO_\ddot{C}H\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C{:}N_2O_3 \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH_2.$$

4. Perchlornaphtalin wird beim Erwärmen mit $SbCl_5$ auf 280⁰ bis **300⁰** in Perchlorbenzol, Tetrachlormethan und Hexachloraethan zerlegt (B. **9**, 1486):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CCl{=}CCl\\CCl{=}\dot{C}Cl\end{matrix} \xrightarrow{Cl} C_6Cl_6 + \begin{matrix}CCl_4\\CCl_4\end{matrix} + \begin{matrix}CCl_3\\\dot{C}Cl_3\end{matrix}$$

Perchlornaphtalin.

5. Aufspaltung durch Reduction in alkalischer Lösung. Der Ringspaltung der Salicylsäure (S 42) analog ist diejenige, welche die 2.1- und 2,3-Oxynaphtoësäure (S. 551) durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholischen Lösungen erleiden (A. **286**, 268):

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(COOH){:}COH\\CH{=\!=\!=}CH\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2COOH & COOH\\CH_2{-\!-\!-} & \dot{C}H_2\end{matrix} \leftarrow \begin{matrix}OH.C{=}CH\\COOH.\dot{C}{=}CH\end{matrix}>C_6H_4$$

2-Oxy-1-naphtoësäure o-Phenylenessigpropionsäure 2-Oxy-3-naphtoësäure.

6. Eine eigenthümliche Spaltung erleiden Naphtalindisulfosäuren, Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren, welche die Substituenten in 1,3-Stellung enthalten, indem sie beim Schmelzen mit Kali o-Toluylsäure liefern (B. **28**, R. **364**):

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(SO_3H){:}CH\\CH{=\!=\!=}\dot{C}(SO_3H)\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CH_3\end{matrix}$$

Naphtalin-1,3-disulfosäure o-Toluylsäure.

Aehnlich bilden 1,3,6- und 1,3,8-Naphtalintrisulfosäure beim Schmelzen mit Kali: m-Kresol (Ch. Ztg. 1895, Nr. 48).

Das **Naphtalin** $C_{10}H_8$, F. 79⁰, Kp. 218⁰, findet sich im Steinkohlentheer und wird aus dem von 180—300⁰ destillirenden Theil durch Auskrystallisiren gewonnen. Man reinigt es durch Destillation mit Wasserdampf und Sublimation. Auch in einigen aetherischen Oelen ist Naphtalin aufgefunden worden (C. **1902** II, 1117). Es ist in kaltem Alkohol schwer, in Aether und heissem Alkohol leicht löslich, krystallisirt und sublimirt in glänzenden Blättern. Naphtalin ist ausgezeichnet durch seine grosse Flüchtigkeit und besitzt einen characteristischen Geruch. Mit *Pikrinsäure* bildet es eine krystallinische Doppelverbindung $C_{10}H_8.C_6H_2(NO_2)_3OH$, F. 149⁰ (Fritzsche, J. **1857**, 456); ähnliche Doppelverbindungen liefern m- und p-Dinitrobenzol, Trinitrobenzol, Trinitrotoluol u. a. m.

Technisch wird Naphtalin zur Darstellung von Phtalsäure und Farbstoffen verwandt. Es dient ferner zur Carburirung von Wassergas; wegen seiner stark antiseptischen Eigenschaften, sowie der betäubenden Wirkung auf niedere Thiere wird es als Mittel gegen Schimmelpilze, Krätze, Motten u. s. w. angewandt.

Vermöge seiner ungesättigten Bindungen addirt das Naphtalin unter geeigneten Bedingungen Wasserstoff und Chlor; die dadurch entstehenden Verbindungen werden im Verein mit den anderen Hydronaphtalinderivaten zum Schluss der Naphtalingruppe beschrieben. Durch Halogen, Salpetersäure, Schwefelsäure wird das Naphtalin, analog dem Benzol, chlorirt, nitrirt, sulfurirt. Ueber Oxydationsproducte des Naphtalins s. S. 530.

**Homologe Naphtaline.** Die methylirten Naphtaline finden sich im Steinkohlentheer und im Erdöl (C. 1898 I, 812; 1899 II, 118). Alkylirte Naphtaline werden ferner erhalten aus Bromnaphtalinen mit Alkylhalogeniden und Natrium und aus Naphtalin mit Alkyljodiden oder -bromiden und $Al_2Cl_6$:

| | | F. | Kp. | |
|---|---|---|---|---|
| **α-Methylnaphtalin** . . | $C_{10}H_7$-α-$CH_3$ | —20° | 240—243° | |
| **β-Methylnaphtalin** . . | $C_{10}H_7$-β-$CH_3$ | +32,5° | 241—242° | (B. **25**, R. 857). |
| **1,4-Dimethylnaphtalin** | $C_{10}H_6$-1,4-$(CH_3)_2$ | flüssig | 262—264° | (B. **28**, R. 619). |
| **α-Aethylnaphtalin** . . | $C_{10}H_7$-α-$C_2H_5$ | flüssig | 258° | |
| **β-Aethylnaphtalin** . . | $C_{10}H_7$-β-$C_2H_5$ | —19° | 251° | |
| **Butylnaphtalin** . . . | $C_{10}H_7.C_4H_9$ | — | 280° | (B. **27**, 1623). |
| **α-Phenylnaphtalin** . . | $C_{10}H_7$-α-$C_6H_5$ | 0° | 325° | |
| **β-Phenylnaphtalin** . . | $C_{10}H_7$-β-$C_6H_5$ | 102° | 347° | |

α- und β-Phenylnaphtalin sind durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Naphtalin unter Zusatz von $Al_2Cl_6$ erhalten worden; ähnlich entsteht Nitrophenylnaphtalin, F. 129°, aus Nitrophenylnitrosaminnatrium mit Naphtalin (B. **29**, 168; vgl. S. 120). β-Phenylnaphtalin entsteht auch aus Brombenzol und Naphtalin beim Leiten der Dämpfe durch glühende Röhren, ferner durch Condensation von 2 Mol. Phenylglycol (S. 529) (B. **26**, 1119, 1748) und durch Destillation von β-Phenylhydroxy-α-naphtochinon mit Zinkstaub (A. **296**, 28). Auf die Constitution der beiden isomeren Phenylnaphtaline kann aus ihren Oxydationsproducten geschlossen werden: α-Phenylnaphtalin liefert o-Benzoylbenzoësäure, β-Phenylnaphtalin dagegen Phenyl-α-naphtochinon:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}{=}{=}CH\\ \vert\\ C(C_6H_5){=}CH\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\ \\ CO.C_6H_5\end{matrix}\right. ;\; C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\\ \vert\\ CH{=}C.C_6H_5\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO{-}CH\\ \Vert\\ CO{-}C.C_6H_5\end{matrix}\right.$$

α-Phenylnaphtalin — o-Benzoylbenzoësäure — β-Phenylnaphtalin — Phenyl-α-naphtochinon.

Olefinnaphtaline: **α-Propenylnaphtalin** $C_{10}H_7.CH{:}CHCH_3$, $Kp._{10}$ 138°, entsteht aus α-Naphtaldehyd (S 550), Propionsäureanhydrid und Na-Propionat durch $H_2O$- und $CO_2$-Abspaltung (C. 1897 II, 800). **α- und β-Isopropenylnaphtalin** $C_{10}H_7.C({:}CH_2)CH_3$, α- $Kp._8$ 125°, β- F. 45–47°, $Kp._7$ 139°, entstehen aus α- und β-Naphtylmethylketon (S. 550) mit $CH_3MgJ$: die β-Verbindung direct, die α-Verbindung aus dem zunächst sich bildenden α-Naphtyldimethylcarbinol (S. 549) durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid (C. 1901 I, 1321).

## Substituirte Naphtaline.

**1. Halogenderivate des Naphtalins.** Halogenderivate des Naphtalins entstehen 1. durch directe Substitution der H-Atome durch Halogene; 2. durch Ersatz von $NH_2$-Gruppen in Amidonaphtalinen durch Halogene mittelst der Diazoverbindungen (S. 55); 3. durch Ersatz von OH-, sowie auch von $SO_3H$- und $NO_2$-Gruppen in Oxy-, Nitro- oder Sulfosäurederivaten des Naphtalins durch Erhitzen mit $PCl_5$.

Die Bindung der Halogene und ebenso der anderen Substituenten wie $NO_2$, $SO_3H$ (vgl. B. **26**, 3028) ist im allgemeinen in den Naphtalinderivaten eine minder feste als in den entsprechenden Benzolabkömmlingen.

**Fluornaphtaline** $C_{10}H_7Fl$, α- Kp. 216°, β- F. 59°, Kp. 213°.

**Chlornaphtaline** $C_{10}H_7Cl$, α- Kp. 263°, β- F. 56°, Kp. 265°; α-Chlornaphtalin entsteht 1. beim Chloriren von kochendem Naphtalin, ferner 2. aus Naphtalindichlorid mit alkohol. Kali, 3. aus Naphtalin-α-sulfosäure mit $PCl_5$, 4. aus α-Amidonaphtalin; β-Chlornaphtalin wird aus β-Amidonaphtalin oder aus β-Naphtol gewonnen. **Dichlornaphtaline** $C_{10}H_6Cl_2$: es sind alle zehn möglichen Isomeren bekannt: 1,2- F. 35°, Kp. 281°; 1,3- F. 61°, Kp. 289°; 1,4- F. 68°, Kp. 287°; 1,5- F. 107°; 1,6- F. 48°; 1,7- F. 62°, Kp. 286°; 1,8- F. 83°; 2,3- F. 120°; 2,6- F. 135°, Kp. 285°; 2,7- F. 114° (B. **24**, 3475, R. 653, 704, 709; **26**, R. 536). **Trichlornaphtaline, 14** Isomere, s. B. **29**, R. 227; C. 1897 II, 551.

**Pentachlornaphtalin** $C_{10}H_3Cl_5$, F. 168°, **Perchlornaphtalin** $C_{10}Cl_8$, F. 203°, Kp. 403°.

**Bromnaphtaline** $C_{10}H_7Br$, α- F. 5°, Kp. 279°; β- F. 59°, Kp. 282°. **Jodnaphtaline** $C_{10}H_7J$, α-Verbindung, Kp. 305°; β-Verbindung. F. 54,5°. α-Jodnaphtalin wird auch durch Eintragen von Jod in eine Lösung von Quecksilberdinaphtyl $Hg(C_{10}H_7)_2$ in Schwefelkohlenstoff, sowie durch Jodiren von Naphtalin mit Jodschwefel und Salpetersäure (C. 1901 II, 750) gewonnen. **Bromjodnaphtaline** s. B. **29**, 1408. Ueber **Naphtyljodidchloride** $C_{10}H_7JCl_2$, **Jodosonaphtaline** $C_{10}H_7.JO$, **Jodonaphtaline** $C_{10}H_7JO_2$ und **Naphtylphenyljodiniumhydroxyd** $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.OH$ s. B. **29**, 1573; **33**, 692.

2. **Nitronaphtaline: α-Nitronaphtalin** $C_{10}H_7$-α-$NO_2$, gelbe Nadeln, F. 61°, Kp. 304°, entsteht bei der Behandlung von Naphtalin mit Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (vgl. C. 1899 II, 707); es liefert mit $PCl_5$ erhitzt: α-Chlornaphtalin, durch Oxydation mit Chromsäure: v-Nitrophtalsäure, mit $MnO_4K$: s. S. 530. **β-Nitronaphtalin**, F. 79°, wird aus β-Nitronaphtylamin durch Ersatz der $NH_2$-Gruppe durch Wasserstoff, oder besser aus β-Diazonaphtalinnitrit $C_{10}H_7.N_2.O.NO$ mit $Cu_2O$ gewonnen (B. **20**, 1494; **36**, 4157). Verschiedene **Dinitronaphtaline** wurden durch Nitriren von Naphtalin bei höheren Temperaturen erhalten; Trennung der 1,5- und 1,8-Verbindung s. B. **29**, 1243, 1521: 1,5- (α-) Verbindung, F. 216°; die 1,8- (β-) Verbindung, F. 170°, liefert beim Erhitzen mit CNK sog. *naphtocyaminsaures* Kalium $C_{28}H_{17}N_8O_9K$; aus beiden Dinitronaphtalinen entsteht durch Erhitzen mit $SO_4H_2$ und reducirenden Mitteln *Naphtazarin* oder Dioxynaphtochinon (B. **27**, R. 959); das 1,3- (γ-) **Dinitronaphtalin**, F. 144°, wird aus Amidodinitronaphtalin durch Entamidiren gewonnen. Auch bei sehr niedrigen Temperaturen, —50 bis —55°, entstehen aus Naphtalin mit Salpetersäure verschiedene Dinitronaphtaline (B. **26**, R. 362). Durch längeres Kochen von Naphtalin oder Dinitronaphtalinen mit rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (B. **28**, 367) entstehen **Tri- und Tetranitronaphtaline**; letztere explodiren zum Theil beim Erhitzen heftig.

3. **Nitrosonaphtaline: Mononitrosonaphtalin** $C_{10}H_7.NO$, F. 89°, Zersetz. 134°, wird durch Einwirkung von NOBr auf Quecksilberdinaphtyl gewonnen. **1,4-Dinitrosonaphtalin**, bei 120° verpuffendes Pulver, entsteht aus α-Naphtochinondioxim (S. 548) durch Oxydation mit rothem Blutlaugensalz; ähnlich entsteht aus β-Naphtochinondioxim **1,2-Dinitrosonaphtalin**, F. 127° (B. **19**, 349; **21**, 434).

4. **Amidonaphtaline, Naphtylamine.** a) Primäre Amine. Im Gegensatz zu den Anilinen werden die Naphtylamine leicht durch Erhitzen der Oxynaphtaline oder Naphtole mit Chlorzink-Ammoniak gewonnen (S. 74).

Die sauren Schwefligsäureester von Naphtolen und Naphtolderivaten werden durch Behandlung mit Ammoniak in wässriger Lösung schon bei Temperaturen um 100⁰ in Naphtylamine umgewandelt; andrerseits werden die Amine durch Kochen mit Alkalibisulfitlösung wiederum in Schwefligsäureester der Naphtole zurückgeführt (J. pr. Ch. [2] **69**, 49):

$$\text{Napht.OSO}_2\text{Me} \underset{\text{SO}_3\text{HMe}}{\overset{\text{NH}_3}{\rightleftarrows}} \text{Napht.NH}_2.$$

**α-Naphtylamin** $C_{10}H_7$-α-$NH_2$, F. 50⁰, Kp. 300⁰, wird durch Reduction von α-Nitronaphtalin oder durch Erhitzen von α-Naphtol mit $ZnCl_2$- oder $CaCl_2$-Ammoniak auf 250⁰ erhalten und bildet sich auch synthetisch beim Erhitzen von Anilin und Chlorzink mit Brenzschleimsäure (S. 529). Es krystallisirt in flachen Nadeln, besonders schön aus Anilin, färbt sich an der Luft roth, sublimirt leicht und besitzt einen unangenehmen stechenden Geruch. Es verhält sich im allgemeinen den Phenylaminen ganz ähnlich (vgl. S. 73). Durch Na in amylalkoholischer Lösung wird es zu α-Tetrahydronaphtylamin (S. 556) reducirt, durch Kochen mit Chromsäure zu α-Naphtochinon oxydirt. In den Lösungen der Salze des α-Naphtylamins erzeugen Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Chromsäure, Silbernitrat, einen azurblauen Niederschlag (*Oxynaphtylamin* $C_{10}H_9NO$: A. **129**, 255).

In Derivaten des α-Naphtylamins kann die Amidogruppe wieder durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden durch Behandlung mit schwefliger Säure und darauf mit Alkali (s. oben und C. 1900 II, 359).

**β-Naphtylamin,** F. 112⁰, Kp. 294⁰, aus β-Naphtol und $ZnCl_2$-Ammoniak, ist geruchlos und wird durch Eisenchlorid u. dgl. nicht gefärbt, durch Chamäleonlösung wird es zu Phtalsäure oxydirt. Durch Reduction liefert es β-Tetrahydronaphtylamin.

Secundäre und tertiäre Naphtylamine: Naphtylalkylamine entstehen analog den Alkylanilinen aus Naphtylaminen mit Halogenalkylen oder Erhitzen der HCl-Naphtylamine mit Alkoholen: **α-Naphtylmethylamin** $C_{10}H_7$ $NHCH_3$, Kp. 293⁰; **α-Naphtylaethylamin,** Kp. 303⁰; **β-Naphtyldimethylamin** $C_{10}H_7$-β-$N(CH_3)_2$, F. 46⁰, Kp. 305⁰, (B. **13**, 2053; C. 1902 II, 1210). Beim Erhitzen von HCl-α- und -β-Naphtylamin mit Anilin und Chlorzink entstehen die **Phenylnaphtylamine** $C_{10}H_7.NH.C_6H_5$. **α-Naphtylphenylendiamine** siehe C. 1900 I, 348. Beim Erhitzen der Naphtylamine mit $ZnCl_2$ oder mit HCl auf 180—190⁰, oder mit α- und β-Naphtol entstehen verschiedene Dinaphtylamine; **β,β-Dinaphtylamin** $C_{10}H_7$-β-NH-β-$C_{10}H_7$, F. 171⁰, Kp. 471⁰, tritt als Nebenproduct bei der technischen Darstellung von β-Naphtylamin auf. Es

zerfällt mit conc. Salzsäure auf 150⁰ erhitzt in β-Naphtylamin und β-Naphtol. Mit Schwefel erhitzt liefert es das dem Thiodiphenylamin (S. 188) entsprechende **Thiodinaphtylamin** $NH(C_{10}H_6)_2S$. Durch Einwirkung von Schwefelsäure (80 pct.) auf β-Naphtylamin bei Gegenwart von Oxydationsmitteln entsteht durch Verkettung zweier Naphtalinkerne *Naphtidin* $(C_{10}H_6.NH_2)_2$ (B. **25**, R. 949) (S. 553).

Säurederivate der Naphtylamine gleichen denjenigen der Aniline (vgl. S. 86—100). Bemerkenswerth ist das Verhalten der **Naphtylbenzolsulfamide** $C_{10}H_7.NH.SO_2C_6H_5$, welche ein den Naphtolen (S. 540) ähnliches Verhalten zeigen, indem sie in Alkalien löslich sind, mit Diazosalzen in ganz ähnlicher Weise kuppeln u. s. w. (B. **27**, 2370). Ueber **Naphtylcarbaminchloraethylester** $C_{10}H_7.NH.COOC_2H_4Cl$ und deren Umsetzungsproducte vgl. B. **25**, R. 9. α-Naphtylaminabkömmlinge der Bernstein-, Wein- und Citronensäure siehe B. **29**, R. 184.

Substituirte Naphtylamine: Halogensubstituirte Naphtylamine bilden sich durch directe Substitution oder aus den substituirten Naphtolen mit $NH_3$ (vgl. C. **1900** I, 815).

Nitrirt man Acet-α-naphtylamin und verseift darauf, so entstehen 1,2- und **1,4-Nitronaphtylamin.** Die 1,4-Verbindung, F. 191⁰, gibt durch Oxydation α-Naphtochinon; durch Eliminirung der $NH_2$-Gruppe: α-Nitronaphtalin, durch Kochen mit Kalilauge: 1,4-Nitronaphtol (B. **19**, 796; **25**, R. 432); die 1,2-Verbindung, F. 144⁰, liefert β-Nitronaphtalin (S. 541) und 2,1-Nitronaphtol (S. 534).

Durch Nitriren von Acet-β-naphtylamin und Verseifen der Acetverbindung entsteht **1-Nitro-2-naphtylamin,** F. 127⁰, welches mit $N_2O_3$ und Alkohol α-Nitronaphtalin liefert. Durch Eintragen von salpetersaurem β-Naphtylamin in conc. $H_2SO_4$ entstehen 5,2- und **8,2-Nitronaphtylamin** (B. **25**, 2076).

Naphthylendiamine: Diamidonaphtaline, Naphtylendiamine sind durch Reduction von Dinitro- und Nitroamidonaphtalinen, ferner durch Spaltung von Amidoazonaphtalinen und aus Dioxy- und Amidooxynaphtalinen durch Erhitzen mit $NH_3$ erhalten worden (B. **21**, R. 839; **22**, R. 42; **26**, 188). Die o-Naphtylendiamine eignen sich wie die o-Phenylendiamine zu Condensationsreactionen, indem sie *Naphtoderivate heterocyclischer Ringe* (vgl. S. 106) bilden. Den o-Naphtylendiaminen gleichen hierin bis zu einem gewissen Grade die 1,8- oder *Peri*verbindungen (S. 528).

**1,2-Naphtylendiamin,** F. 98⁰, aus β-Nitro-α-naphtylamin und aus β-Naphtochinondioxim (S. 548) durch Reduction gewonnen, und **2,3-Naphtylendiamin,** F. 191⁰, aus 2,3-Dioxynaphtalin mit $NH_3$ bei 240⁰, geben mit $N_2O_3$ *Naphtoazimide*, mit Carbonsäuren *Anhydrobasen,* mit o-Diketonen *Chinoxaline* u. s. w. (B. **25**, 2714; **26**, 188; **27**, 761). Ganz ähnliche Heteroringbildungen (C. **1901** II, 447; **1902** I, 353) zeigt das 1,8-(Peri-) **Naphtylendiamin,** F. 67⁰, aus 1,8-Dinitro- oder 1,8-Dioxynaphtalin; jedoch condensirt es sich im Gegensatz zu den o-Diaminen nicht mit o-Diketonen, wie Phenanthrenchinon, zu *Azinen* (B. **22**, 861).

1,3-**Naphtylendiamin,** F. 96⁰ (B. **28**, 1953). 1,3-(m-)Naphtylendiaminderivate erhält man auch aus Naphtylaminsulfosäuren (S. 538), welche die $SO_3H$-Gruppe in Metastellung zum $NH_2$ enthalten, durch Einwirkung von Aminen.

**1,4-Naphtylendiamin,** F. 120⁰, durch Spaltung von α-Amidoazonaphtalin mit Zn und Salzsäure oder aus α-Nitroamidonaphtalin gewonnen, bildet mit $Fe_2Cl_6$ α-Naphtochinon, mit Chlorkalk Naphtochinondichlorimid.

2,5- und **2,8-Naphtylendiamin** vgl. B. **25**, 2080, 2082.

5. Diazo- und Azoverbindungen des Naphtalins: Durch Einwirkung von salpetriger Säure oder Natriumnitrit auf die Salze der Naphtylamine

entstehen Diazoverbindungen des Naphtalins, welche den Benzoldiazoverbindungen (S. 110) analog mit Anilinen und Phenolen Azofarbstoffe bilden. *β*-**Diazonaphtalinsäure** $C_{10}H_7$-*β*-NH.$NO_2$ (vgl. S. **109**) gibt durch Umlagerung 2-Amido-1-Nitronaphtalin (B. **30**, 1262).

Azonaphtaline: Die Reduction der Nitronaphtaline zu Azoxy- und Azonaphtalin verläuft weit weniger glatt als bei den Nitrobenzolen. *α*-Nitronaphtalin gibt bei der Reduction mit Zinkstaub in neutraler Lösung neben Naphtylhydroxylamin $C_{10}H_7$[α]NHOH, F. 72° u. Z., *α*-**Azoxynaphtalin** $C_{10}H_7$[*α*]$N_2O$[*α*]$C_{10}H_7$, F. 127°; letzteres liefert durch weitere Reduction mit Zinkstaub und Alkali **αα-Azonaphtalin** $C_{10}H_7$[α]N:N[α]$C_{10}H_7$, rothe Nadeln, F. **190°**, welches auch durch Entamidiren von Amidoazonaphtalin gewonnen wurde (A. **321**, 61). **ββ-Azonaphtalin** $C_{10}H_7$[β]N:N[*β*]$C_{10}H_7$, F. 208°, rothe Blätter, entsteht neben Dinaphto-orthodiazin $\begin{matrix} C_{10}H_6-N \\ C_{10}H_6-N \end{matrix}$ und 2,2-Diamido-1,1-dinaphtyl (s. unten) durch Reduction von *β*-Nitronaphtalin (B. **36**, 4153).

**Benzolazonaphtalin** $C_{10}H_7.N_2C_6H_5$, F. 65°, o-**Toluolazonaphtalin** $C_{10}H_7.N_2C_7H_7$, F. 52° (B. **26**, 143). **Naphtylazoacetessigester** $C_{10}H_7.N_2.CH(COCH_3)CO_2R$, F. 94°, aus Diazonaphtalinchlorid mit Natracetessigester, wird durch Kali in Naphtylazoaceton, durch Säurespaltung in Naphtylazoessigsäure übergeführt (B. **24**, R. 571).

Amidoazonaphtaline: *α*-**Amidoazonaphtalin** $C_{10}H_7$-*α*-$N_2$-*α*-$C_{10}H_6$-$α_1$-$NH_2$, F. 175°, wird durch Vermischen einer Lösung von 2 Mol. HCl-Naphtylamin mit 1 Mol. Natriumnitrit erhalten, indem sich das zunächst entstehende Diazoamidonaphtalin $C_{10}H_7N_2.NHC_{10}H_7$ umlagert. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird *α*-Amidoazonaphtylamin in α-Naphtylamin und 1,4-Naphtylendiamin zerlegt; beim Erhitzen mit HCl-Naphtylamin geht es in *Naphtalinroth*, einen Safraninfarbstoff, über. **β-Amidoazonaphtalin**, F. 156°, aus β-Naphtylamin (B. **19**, 1282).

*α*-**Naphtylaminazobenzolsulfosäure** $C_6H_4(SO_3H).N_2.C_{10}H_6.NH_2$, aus Sulfanilsäure mit HCl-Naphtylamin, wird durch Kali orange, durch Säuren *roth* gefärbt (Reaction auf salpetrige Säure).

Die o-Azoverbindungen der β-Naphtylalphylamine, wie **Benzolazo-β-naphtylphenylamin** $C_{10}H_6\begin{cases}[1]N:N.C_6H_5 \\ [2]NH.C_6H_5\end{cases}$, geben durch Oxydationsmittel *Ammoniumbasen* der *Pseudoazimidgruppe*, durch Erhitzen mit starken Mineralsäuren unter Anilinabspaltung *Naphtophenazine* (A. **28**, 328):

$$C_{10}H_6{<}\begin{matrix} N:NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{matrix} \xrightarrow{O} C_{10}H_6{<}\begin{matrix} N \\ | \\ N(HO)(C_6H_5) \end{matrix}{>}NC_6H_5; \quad C_{10}H_6{<}\begin{matrix} N:NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{matrix} \xrightarrow{-C_6H_5NH_2} C_{10}H_6{<}\begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}{>}C_6H_4.$$

Ueber die Constitution der Einwirkungsproducte von Diazosalzen auf β-Naphtylamine, welche man auch als β-Chinonderivate auffassen kann, vgl. B. **18**, 3132; **20**, 1167; **24**, R. 765 und S. 185.

6. Hydrazinverbindungen des Naphtalins: dem Hydrazobenzol entspricht *α,α*-**Hydrazonaphtalin** $C_{10}H_7NH.NHC_{10}H_7$, F. 275°, das aus Azonaphtalin durch Reduction mit alkoh. Natronlauge und Zinkstaub entsteht und beim Erwärmen mit Salzsäure in das isomere *Naphtidin* oder Diamidodinaphtyl (S 553) umgelagert wird; β,β-**Hydrazonaphtalin**, F. 141°, wird sowohl durch Säuren als durch Alkalien in 2,2-*Diamido*-1,1-*dinaphtyl* umgelagert (B. **18**, 3255; **36**, 4159; vgl. Benzidinumlagerung S. 135)

**Naphtylhydrazine** $C_{10}H_7.NHNH_2$, α-Verbindung, F. 117⁰, β-Verbindung, F. 125⁰, entstehen aus den Diazochloriden der beiden Naphtylamine durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure (B. **19**, R. 303) und werden auch aus den Naphtolen durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat erhalten (B. **31**, 2909). Sie verbinden sich mit Aldehyden und Ketonen zu Hydrazonen, welche durch Condensation *Naphtindol*derivate bilden, und weisen überhaupt die gleichen Abkömmlinge und Heteroringbildungen auf wie die Phenylhydrazine (vgl. S. 141 bis 150) (B. **19**, R. 831; **22**, R. 672 u. a.); über β-Naphtylhydrazone von Zuckerarten vgl. B. **35**, 1841.

7. **Sulfosäuren:** Beim Erwärmen von Naphtalin mit Schwefelsäure entstehen α- und **β-Naphtalinsulfosäure** und zwar bei niedriger Temperatur (80⁰) vorwiegend α-Säure, F. gegen 90⁰, bei höherer Temperatur (160⁰) und Ueberschuss von $SO_4H_2$ mehr β-Säure, F. gegen 101⁰; die α-Säure lagert sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure in die β-Säure um. Die freien Säuren sind zerfliessliche, krystallinische Substanzen, man trennt die beiden Säuren von einander mittelst der Calcium- oder Bleisalze. Die α-Säure zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200⁰ in Naphtalin und Schwefelsäure, während die β-Säure dabei unverändert bleibt α-Sulfosäurechlorid, F. 66⁰, $Kp._{13}$ 195⁰, β-Sulfosäurechlorid, F. 78⁰, $Kp._{13}$ 201⁰ (B. **35**, 3779). Bei längerem Erhitzen von Naphtalin mit conc. $SO_4H_2$ entstehen zwei isomere Disulfosäuren: 2,6- und 2,7-**Naphtalindisulfosäure**, die man durch Krystallisation ihrer Chloride aus Benzol trennt (B. **9**, 592). Weitere Naphtalindisulfosäuren wurden durch Sulfirung der Naphtalinmonosulfosäuren, durch Oxydation von Thionaphtolsulfosäuren, aus den Naphtylamindisulfosäuren u. a. m. erhalten; nach ähnlichen indirecten Methoden wurden auch eine Reihe isomerer **Naphtalintrisulfosäuren** dargestellt (B. **24**, R. 654, 707, 715; **27**, R. 81; **32**, 3186). **Chlornaphtalinsulfosäuren** sind theils durch Sulfurieren der Chlornaphtaline, theils aus den Naphtylaminsulfosäuren durch Ersatz der $NH_2$-Gruppe durch Halogen erhalten worden (B. **24**. R. 658, 707 u. f.; **25**, 2479; Ch. Ztg. 1895, 1114). **Nitronaphtalinsulfosäuren** werden durch Sulfiren der Nitronaphtaline oder Nitriren der Sulfosäurechloride gewonnen (B. **26**, R. 536).

Naphtylaminsulfosäuren sind zum Theil technisch wichtig, indem sie mit Tetrazokörpern der Benzidinreihe combinirt werthvolle Farbstoffe liefern.

a) α-Naphtylamin mit übersch. conc. $SO_4H_2$ bei 130⁰ behandelt, liefert zunächst 1,4-**Naphtylaminsulfosäure, Naphtionsäure**, die auch aus Nitronaphtalin mit Ammoniumsulfit durch gleichzeitige Reduction und Sulfirung entsteht (A. 78, 31; Ch. Ztg. 1895, 1114); die Säure krystallisirt mit $^1/_2H_2O$, ist schwer löslich in Wasser, Na-Salz $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na+4H_2O$; mit der Tetrazoverbindung des Benzidins combinirt bildet sie das *Congoroth*. Durch Spaltung mit Zinn und Salzsäure erhält man aus letzterem: 1,2-Naphtylendiamin-4-sulfosäure. Weitere Naphtylendiaminsulfosäuren vgl. B. **29**, 1978.

Bei längerem Erwärmen von α-Naphtylamin mit $SO_4H_2$ auf 130⁰ entsteht statt der 1,4-Säure die 1,5-**Naphtylaminsulfosäure**, *Naphtalidinsäure*, und

auch diese weicht schliesslich der 1,6-Säure (B. **26**, R. 534). 1,8- oder peri-**Naphtylaminsulfosäure** entsteht aus der peri-Nitrosulfosäure. Derivate der 1,8-Säure zeigen Neigung zur Wasserabspaltung, indem sich sog. Sultame bilden, z. B.: **1,8-Naphtsultam-2,4-disulfosäure** $(SO_3H)_2C_{10}H_4<{}^{SO_2}_{NH}$, **1,8-Naphtsultamtrisulfosäure** $(SO_3H)_3C_{10}H_5<{}^{SO_2}_{NH}$ (B. **27**, 2137). Durch Verschmelzen dieser Sultame mit Kali erhält man peri-Amidonaphtolderivate (B. **28**, R. 636).

**Dimethyl-α-naphtylaminsulfosäuren** $(CH_3)_2NC_{10}H_6SO_3H$ vgl. B. **35**, 976. Mit Aldehyden condensiren sich naphthionsaure Salze sehr leicht zu $RCH:NC_{10}H_6SO_3Me$ (C. 1901 II, 903).

b) Durch Sulfurirung von β-Naphtylamin entstehen je nach der angewandten Temperatur vier verschiedene isomere β-Naphtylaminsulfosäuren (A. **275**, 262):

| $SO_3H$ / $NH_2$ | $HO_3S$ / $NH_2$ | $SO_3H$ / $NH_2$ | $HO_3S$ / $NH_2$ |
|---|---|---|---|
| α-Säure, (Badische Säure) | β-Säure, (Brönner'sche Sre) | F- oder δ-Säure | γ-Säure (Dahl'sche Säure), |

welche auch aus den entsprechenden Naphtolsulfosäuren (S. 543) mit $NH_3$ gewonnen werden. Werthvoll sind besonders die β- und die F- oder δ-Säure, welche mit o-Tetrazoditolyl combinirt schöne rothe, blaustichige Farbstoffe liefern. Technisch wichtig sind ferner noch einige β-Naphtylamindisulfosäuren.

| $SO_3H$ / $SO_3H$ / $NH_2$ | $SO_3H$ / $HO_3S$ / $NH_2$ | $SO_3H$ / $HO_3S$ / $NH_2$ |
|---|---|---|
| Amidosulfosäure G. (B. **24**, R. 716) | Amidosulfosäure R. (B. **24**, R. 707) | δ-Amidosulfosäure. (B. **24**, R. 715). |

Ueber weitere β-Naphtylamidopolysulfosäuren s. B. **27**, 1193. In denjenigen β-Naphtylaminsulfosäuren, welche eine Sulfogruppe in m-Stellung zur $NH_2$-Gruppe enthalten, wird beim Erhitzen mit Aminen die Sulfogruppe leicht durch den Aminrest ersetzt (B. **28**, R. 311).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtionsäure (s. o.) entsteht: **1,4-Diazonaphtalinsulfosäure, Diazonaphtionsäure** $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[1]SO_2\\ [4]N_2\end{matrix}\right>O$, welche durch Paarung mit α-Naphtol den Farbstoff Roccelin, mit α-Naphtol-α-sulfosäure das Azorubin S liefert. Durch Paarung verschiedener **Azonaphtalindiazosulfosäure**, wie $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_5<{}^{N_2}_{SO_2}>O$ mit Naphtolsulfosäuren entstehen Azoschwarzfarbstoffe, wie Naphtolschwarz, Wollschwarz u. a.

8. Naphtalinsulfinsäuren entstehen durch Reduction der Sulfosäurechloride, sowie durch Behandlung der Naphtalindiazoniumsalze mit $SO_2$ und Cu-Pulver (vgl. S. 120 u. B. **32**, 1141): **α-Naphtalinsulfinsäure** $C_{10}H_7.SO_2H$, F. 84°, β-Säure, F. 105° (B. **26**, R. 271), und verhalten sich ganz ähnlich wie die Benzolsulfinsäuren (B. **25**, 230). Aus den Salzen wurden mit Alkylbromiden gemischte Naphtylsulfone dargestellt (B. **29**, R. 979).

9. **Naphtole**: Die Oxyderivate des Naphtalins, die Naphtole, zeigen im Allgemeinen ein ähnliches Verhalten wie die Phenole, jedoch ist die Hydroxylgruppe in den ersteren leichter beweglich; mit Ammoniak erhitzt bilden sie glatt Naphtylamine. Auch tritt die Ester- und Aetherbildung (B. **15**, 1427; C. 1900 I, 131, 349) bei den Naphtolen leichter ein als bei den Phenolen. Naphtole finden sich im Steinkohlentheer (A. **227**, 143).

**α-Naphtol** $C_{10}H_7$-α-OH, F. 94⁰, Kp. 278—280⁰, entsteht aus α-Naphtalinsulfosäure durch Schmelzen mit Kali, und aus α-Naphtylamin mittelst der Diazoverbindung. Bemerkenswerth ist seine Bildung durch Erhitzen von Phenylisocrotonsäure (S. 529). α-Naphtol ist auch in heissem Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt in glänzenden Nadeln, riecht phenolartig und ist leicht flüchtig. Eisenchlorid fällt aus der wässerigen Lösung violette Flocken von Dinaphtol $(C_{10}H_6OH)_2$; alkalische Jodlösung erzeugt eine Violettfärbung (β-Naphtol bleibt dabei farblos C. 1902 II, 281); mit salpetriger Säure entstehen 2,1- und 4,1-Nitrosonaphtol (S. 548); Chlor in eisessigsaurer Lösung liefert verschiedene gechlorte Naphtole und Ketohydronaphtaline; $ClO_3K$ und HCl gibt Dichlornaphtochinon (A. **152**, 301); Reduction mit Na und Alkohol führt in ar-Tetrahydronaphtol (S. 556) über, Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung spaltet zu o-Carbophenylglyoxylsäure (S. 530). Acetverbindung $C_{10}H_7$-α-$OC_2H_3O$, F. 46⁰. Carbonat, Phosphat vgl. B. **28**, 3049.

**β-Naphtol** $C_{10}H_7$-β-OH, F. 122⁰, Kp. 286⁰, aus β-Naphtalinsulfosäure oder β-Naphtylamin gewonnen, ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in Blättchen. Die Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt und scheidet dann ebenfalls ein Dinaphtol aus. Mit salpetriger Säure bildet β-Naphtol 1,2-Nitrosonaphtol (S. 548). Acetverbindung $C_{10}H_7$-β-$OC_2H_3O$, F. 70⁰. Beim Vermischen der Eisessiglösungen von β-Naphtol und Quecksilberacetat fällt: β-Oxynaphtylquecksilberacetat $C_{10}H_6(OH)$.Hg. $OCOCH_3$ (B. **31**, 2624).

Ein Wismuthsalz des β-Naphtols wird unter dem Namen *Orpholum* als Darmantisepticum empfohlen.

Naphtolalkylaether entstehen aus den Naphtolen beim Erhitzen mit Alkoholen und Salzsäure oder Schwefelsäure auf 150⁰, oder aus den Naphtolalkalisalzen mit Halogenalkylen oder alkylschwefelsauren Salzen (B. **34**, 3172). **α-Naphtolaethylaether**, Kp. 277⁰. **β-Naphtolmethylaether** und **aethylaether** werden unter den Namen Jara-Jara und Nerolin als Parfümeriemittel in den Handel gebracht (B. **26**, 2706; C. 1898 I, 893). α- und **β-Dinaphtylaether**, F. 110⁰ und 106⁰ (B. **13**, 1840; **14**, 195). α- und **β-Naphtylphenyl-**

**aether**, F. 55° und 93°, aus den Diazonaphtalinen mit Phenol (C. 1902 II, 1470). — α- und **β-Naphtoxyessigsäure** $C_{10}H_7OCH_2COOH$ vgl. B. **34**, 3191.

Homologe Naphtole, wie 2,1- und 3,1-**Methylnaphtol** $C_{10}H_6(CH_3)OH$, F. 80° und 92°, sind aus Phenyl-α- und -β-methylisocrotonsäure gewonnen worden (A. **255**, 272). 1,4-**Dimethyl-3-naphtol** $C_{10}H_5(CH_3)_2OH$, F. 136°, entsteht aus *Santonin* (s. d.) (B. **28**, R. 116, 619; **31**, 1675).

Substituirte Naphtole: Substituirte α-Naphtole werden auf synthetischem Wege aus substituirten Phenylisocrotonsäuren erhalten (vgl. B. **26**, R. 537). Im übrigen werden sie nach ähnlichen Methoden gewonnen wie die substituirten Phenole (S. 176).

Nitronaphtole: 4,1-**Nitronaphtol** $C_{10}H_6[4](NO_2)[1]OH$, F. 164°, 2,1-**Nitronaphtol** $C_{10}H_6[2]NO_2[1]OH$, F. 195°, entstehen durch Oxydation von 4,1- bez. 2,1-Nitrosonaphtol (S. 548) mit Ferridcyankalium oder Salpetersäure (B. **25**, 973), oder durch Kochen der entsprechenden Nitronaphtylamine mit Kalilauge. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf diese Nitronaphtole, oder auf Naphtalin-α-sulfosäure, α-Naphtylamin, α-Naphtoldisulfosäure (A. **152**, 299) entsteht: 2,4-**Dinitro-α-naphtol**, F. 138°. Es ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Aether, zerlegt kohlensaure Alkalien und bildet mit 1 Aequ. der Basen gelbe Salze, die Seide schön goldgelb färben. Das Natriumsalz $C_{10}H_5(NO_2)_2ONa + H_2O$ findet in der Färberei als *Naphtalingelb* oder *Martiusgelb* Anwendung, dient auch zum Färben von Nahrungsmitteln. Das Kaliumsalz der Dinitronaphtolsulfosäure $C_{10}H_4(NO_2)_2\begin{cases}[1]OK\\ [8]SO_3K\end{cases}$ (B. **24**, R. 709), welche durch Nitriren von Naphtoltrisulfosäure gewonnen wird, bildet das *Naphtolgelb*. **Trinitro-α-naphtol**, *Naphtopikrinsäuren* s. B. **31**, 2420; **32**, 2877.

Durch Oxydation von α-Nitroso-β-naphtol (S. 548), oder aus Nitro-β-naphtylamin mit Kali entsteht **α-Nitro-β-naphtol**, F. 103°. Andere Nitro-β-naphtole und -naphtolaether s. B. **25**, 2079, R. 670; **31**, 2418.

Amidonaphtole: werden durch Reduction von Nitronaphtolen, aus Dioxynaphtalinen mit $NH_3$, durch Spaltung von Naphtolazoverbindungen (s. u.) u. a. m. gewonnen; in den isonuclearen, namentlich den 1,3-Amidonaphtolen ist die $NH_2$-Gruppe viel leichter beweglich als in den heteronuclearen Isomeren. 1,4-**Amidonaphtol** $C_{10}H_6(NH_2).OH$, durch Reduction von 1,4-Nitronaphtol oder Spaltung von α-Naphtolorange $C_{10}H_6(OH)N_2.C_6H_4SO_3H$ (s. u.) erhalten, ist sehr unbeständig, gibt durch Oxydation α-Naphtochinon. Aethylaether $C_{10}H_6(OC_2H_5)NH_2$, F. 96°; Formyl-4-amido-1-naphtol, F. 168° (C. 1904 I, 769); 4-Acetamido-1-naphtol, *Naphtacetol*, F. 187°, eignet sich besonders zur Herstellung echter Naphtolazofarbstoffe (S. 542); 4-Acetamino-1-naphtolaethylaether, *Naphtacetin*, F. 189° (B. **25**, 3059). 2-**Amido-α-naphtol**, aus 2,1-Nitronaphtol, oxydirt sich an der Luft zu Imidooxynaphtylamin oder β-Naphtochinonimid $C_{10}H_6\begin{cases}\!\!=NH\\ \!\!=O\end{cases}$ (S. 549), das sich in violetten Häutchen abscheidet; mit Carbonsäuren u. s. w. bildet 2,1-Amidonaphtol *Anhydrobasen* oder *Naphtoxazole* (vgl. S. 182 u. B. **25**, 3430). 2-**Diazo-α-naphtol**, β-*Naphtochinondiazid* $C_{10}H_6\begin{cases}[2]\!<\!\overset{N}{\underset{N}{|}}\\ [1]:O\end{cases}$, gelbe Nadeln, F. 77°, aus 1-Chlor-2-naphtalindiazoniumsulfat beim Stehen in wässriger Lösung; vgl. *Chinondiazide* (S. 208) (C. 1903 I, 401).

1-**Amido-β-naphtol**, durch Reduction von 1-Nitro- oder Nitroso-β-naphtol oder Spaltung von β-Naphtolorange (s. u.) erhalten, gibt durch Oxydation β-Naphtochinon. 1,8-**Amidonaphtol** zersetzt sich bei 185° (B. **28**, 1952). 2,3-**Amidonaphtol**, F. 234°, entsteht aus 2,3-Dioxynaphtalin mit conc. Ammoniak bei 135—140° (B. **27**, 763).

Azonaphtole: Die Naphtole lassen sich mit allen Diazoverbindungen leicht zu Azokörpern zusammensetzen. Die α-Naphtole nehmen die Diazogruppe sowohl in Para-(4-) als in die Ortho-(2-)Stellung auf; jedoch wird mit Vorliebe die p-Stellung aufgesucht und meist nur, wenn diese besetzt ist, die o-Stellung (B. **29**, 2945; **30**, 50; **31**, 2156), schliesslich werden o,p-Diazoverbindungen erhalten; bei den β-Naphtolen tritt die Diazogruppe nur in die der OH-Gruppe benachbarte α-Stellung: aus α-Naphtol entsteht zunächst: 1,4-Naphtolazobenzol $(OH)[1]C_{10}H_6[4]N{:}NC_6H_5$ und weiterhin 1-Naphtol-2,4-disazobenzol $(OH)[1]C_{10}H_5[2,4](N{:}NC_6H_5)_2$, aus β-Naphtol: 2-Naphtol-1-azobenzol $(OH)[2]C_{10}H_6[1]N{:}NC_6H_5$.

Dieselben Substanzen gewinnt man auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die *Naphtochinone* (S. 547). Das α-Naphtochinonphenylhydrazon ist identisch mit 1-Naphtol-4-azobenzol; aus β-Naphtochinon mit Phenylhydrazin erhält man einen Körper, der wahrscheinlich das aus α-Naphtol direct nicht darstellbare 1-**Naphtol-2-azobenzol**, F. 128°, ist, da er durch Diazobenzolchlorid in das -Naphtol-2,4-disazobenzol übergeführt wird, und auch durch sein sonstiges Verhalten die Annahme einer Hydroxylgruppe rechtfertigt (B. **24**, 1592; **28**, 2414). Uebrigens dürfte für die Azonaphtole die desmotrope Formulirung als Chinonphenylhydrazone $C_{10}H_6\langle{}^{O}_{NNHC_6H_5}$ in ähnlichem Maasse in Betracht kommen wie bei den Azophenolen (S. 185) (vgl. C. **1902** I, **353**).

Die Naphtolazofarbstoffe haben für die Farbstoffindustrie grosse Bedeutung gewonnen. Sie werden fast ausschliesslich in Form ihrer Sulfosäuren angewandt, welche 1. durch Combination der Naphtole mit Diazosulfosäuren gewonnen werden, wie α-**Naphtolorange** $OH[1]C_{10}H_6[4].N_2.C_6H_4.SO_3H$, β-**Naphtolorange** $OH[2]C_{10}H_6[1]N_2C_6H_4SO_3H$, **Roccellin** $OH[2]C_{10}H_6[1]N_2C_{10}H_6.SO_3H$, **Biebricher Scharlach** $OH[2]C_{10}H_6[1]N_2C_6H_3(SO_3H)N_2C_6H_4SO_3H$, aus α- bez. β-Naphtol mit Diazobenzolsulfosäure, Diazonaphtalinsulfosäure und Sulfobenzolazobenzolsulfosäure; 2. durch Combination von Diazosalzen mit Naphtolsulfosäuren entstehen. Ueber Farbstoffe aus Naphtacetol und Diazoverbindungen vgl. B. **29**, 2945.

Durch Reduction der Azonaphtole entstehen Amidonaphtole neben Aminen. Die Benzolazo-p-naphtolaether liefern bei der Reduction mit $SnCl_2$ 2-Anilido-1,4-amidonaphtolaether $C_{10}H_5(OR)(NH_2)(NHC_6H_5)$; der Anilinrest wandert also in den Kern (B. **25**, 1013); vgl. Semidinumlagerung (S. 135).

d) Naphtolsulfosäuren sind in grosser Anzahl dargestellt und in die Technik eingeführt worden. Sie bieten ihren Darstellungsweisen und ihrem Verhalten nach gegenüber den Phenolsulfosäuren (S. 186) im Wesentlichen nichts Neues; im Folgenden wird daher nur eine Uebersicht über die technisch wichtigen Vertreter dieser Gruppe gegeben[1]):

---

[1]) Vgl. Nietzki: Organische Farbstoffe.

α-Naphtolmonosulfosäuren

$C_{10}H_6OH.SO_3H$

| | | |
|---|---|---|
| 1 | 2 | Schäffer'sche α-Säure A. **152**, 293. |
| 1 | 3 | B. **26**, R. 31, |
| 1 | 4 | Neville u. Winther-sche Säure, B. **24**, 3157; **27**, 3458; A. **273**, 102. |
| 1 | 5 | L-Säure, A. **247**, 343. |
| 1 | 7 | B. **22**, 993. |
| 1 | 8 | Schöllkopf'sche Sre, A. **247**, 306; B. **28**, 3088. |

α-Naphtoldisulfosäuren

$C_{10}H_5OH.SO_3H.SO_3H$

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 4 | Disulfosäure für *Martiusgelb* S. 541. |
| 1 | 2 | 7 | B. **25**, 1400. |
| 1 | 3 | 8 | ε-Disulfosäure, B. **22**, 3227. |
| 1 | 4 | 6 | D. R. P. 41957. |
| 1 | 4 | 7 | B. **24**, R. 709; **29**, 38. |
| 1 | 4 | 3 | Disulfosäure S, B. **23**, 3090. |

α-Naphtoltrisulfosäuren

$C_{10}H_4OH.SO_3H.SO_3H.SO_3H$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 4 | 7 | Sulfosäure f. *Naphtolgelb* (S. 541). |
| 1 | 3 | 6 | 8 | Sulfosäure f. *Chromotrop* B. **24**, R. 485; **31**, 2156. |

β-Naphtolmonosulfosäuren

| OH | $SO_3H$ | |
|---|---|---|
| 2 | 6 | Schäffer'sche β-Säure, A. **152**, 296. |
| 2 | 8 | *Croceïnsäure*, B. **22**, 453; **24**, R. 654. |
| 2 | 5 | γ-Monosulfosäure, B. **22**, R. 336. |
| 2 | 7 | F- oder δ-Säure (vgl. S. 539), B. **20**, 1426; **22**, 724. |

β-Naphtoldisulfosäuren

| OH | $SO_3H$ | $SO_3H$ | |
|---|---|---|---|
| 2 | 3 | 6 | **R-Säure**, B. **22**, 396. |
| 2 | 3 | 7 | δ-Disulfosäure, B. **20**, 2906. |
| 2 | 4 | 8 | Disulfosäure C. B. **26**, R. 259. |
| 2 | 6 | 8 | **G-Säure**, B. **24**, R. 707. |

β-Naphtoltrisulfosäuren

| OH | $SO_3H$ | $SO_3H$ | $SO_3H$ | |
|---|---|---|---|---|
| 2 | 3 | 6 | 8 | B. **16**, 462. |

(Andere β-Naphtoltrisulfosäuren s. B. **27**, 1207, 1209.)

Von diesen Säuren finden zur Darstellung von Azofarbstoffen hauptsächlich die Säure von Neville und Winther, welche der Naphtionsäure (S. 538) entspricht und am reinsten aus α-Naphtylcarbonat mit conc. $H_2SO_4$ gewonnen wird, ferner die R-Säure und die G-Säure Anwendung, die mit Benzol- und Naphtalindiazosalzen eine Reihe von *Ponceau*- und *Bordeaux*farbstoffen der verschiedensten Nuancen erzeugen. Die wichtigsten Sulfosäuren des β-Naphtols werden alle durch Sulfuriren des letzteren neben- oder nacheinander in der folgenden schematisch angedeuteten Weise erhalten:

```
                 Schäffer-
                 sche β-Sre         R.-Sre
               ┌→ 2, 6  ──────────→ 2, 3, 6 ─┐
[2]-β-Naphtol ─┤                              ├→ 2, 3, 6, 8
               └→ 2, 8  ──────────→ 2, 6, 8 ─┘
                 Croceïnsre         G.-Sre.
```

Von denjenigen Naphtolsulfosäuren, welche eine OH- und $SO_3H$-Gruppe in 1,8- oder Peristellung enthalten, leiten sich lactonartige Anhydride ab, sog.

Sultone (vgl. Sultame S. 539). **Naphtsulton** $C_{10}H_6\begin{cases}[1]O \\ \quad | \\ [8]SO_2\end{cases}$, F. 154⁰, Kp. über 360⁰, entsteht durch Zersetzen der Diazoverbindung der Perinaphtylaminsulfosäure. In heissen Alkalien löst sich das Sulton zu Salzen der Perinaphtolsulfosäure. Sultone sind ferner von 1-Naphtol-3,8- und -4,8-di- und -3,6,8-trisulfosäure erhalten worden.

Amidonaphtolsulfosäuren entstehen durch reductive Spaltung der Azoverbindungen von Naphtolsulfosäuren, ferner aus Nitrosonaphtolen durch Reduction und Sulfurirung, welche beiden Processe man gemeinsam bewirken kann durch Behandlung der Nitrosonaphtole mit schwefliger Säure (B. **27**, 23, 3050); aus 1,2-Nitrosonaphtol entsteht so 1,2,4-**Amidonaphtolsulfosäure** $C_{10}H_5[1]NH_2[2]OH[4]SO_3H$; die isomere 2,1,4-Säure $C_{10}H_5[1]OH[2]NH_2[4]SO_3H$ bildet durch Oxydation schon an der Luft *Imidooxynaphtalinsulfosäure* $SO_3HC_{10}H_5\langle{}^{O}_{NH}$, einen schwarzvioletten, seifen- und lichtechten Farbstoff (B. **25**, 1400; **26**, 1279). Die 2,1,6-Säure $C_{10}H_5[1]OH[2]NH_2[6]SO_3H$ ist unter dem Namen *Eikonogen* als photographischer Entwickler bekannt. Farbtechnisch wichtig sind: die 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure G. (B. **25**, R. 830; **29**, 2267) und die 1-Amido-8-naphtol-3,6-disulfosäure H. (B. **26**, R. 460, 917), ferner einige 1,8-Amidonaphtolsulfosäuren für Wollschwarzfarbstoffe.

Dioxynaphtaline: Von den zehn möglichen isomeren Dioxynaphtalinen sind neun bekannt. Hervorzuheben sind die durch Reduction der Naphtochinone entstehenden Hydronaphtochinone: β-**Hydronaphtochinon** $C_{10}H_6[1,2](OH)_2$, F. gegen 60⁰, wird aus β-Naphtochinon (S. 547) durch Kochen mit schwefliger Säure erhalten, wirkt stark ätzend, löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, die an der Luft intensiv grün wird. α-**Hydronaphtochinon** $C_{10}H_6[1,4](OH)_2$, F. 173⁰, entsteht aus α-Naphtochinon durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor, oder Zink und Salzsäure, durch Chromsäure wird es leicht wieder zu α-Naphtochinon oxydirt. 2,3-**Dioxynaphtalin**, F. 216⁰, Monomethylaether, F. 108⁰, wirkt physiologisch wie Guajacol (S. 190) (B. **27**, 762; C. 1902 II, 554, 744). Vgl. ferner A. **247**, 356; B. **23**, 519 u. a.

1,3-**Dioxynaphtalin**, *Naphtoresorcin*, F. 124⁰, aus der 1,3,4-Amidonaphtolsulfosäure gewonnen, gibt beim Schmelzen mit Kali o-Toluylsäure (vgl. S. 240 u. B. **29**, 1611). 2-**Phenyl-1,3-dioxynaphtalin**, *Phenylnaphtoresorcin*, F. 166⁰, aus α,γ-Diphenylacetessigester mit conc. Schwefelsäure (S. 529), wird durch Sauerstoffaufnahme leicht in Phenylhydroxy-α-naphtochinon übergeführt. 1,7-Dioxynaphtalin, F. 175⁰, s. B. **29**, 40; 2,7-Dioxynaphtalin s. B. **30**, 1119. 1,8-(peri-) Dioxynaphtalin, F. 140⁰, aus Naphtsulton (s. o.) durch Kalischmelze (A. **427**, 356). Die 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure führt den Namen *Chromotropsäure*; sie entsteht durch Kalischmelze der betr. Naphtoltrisulfosäure (S. 543) und ist wichtig als Componente für werthvolle o-Oxyazofarbstoffe (B. **31**, 2156).

Trioxynaphtaline sind das α- und β-Hydrojuglon, die sich in den grünen Schalen unreifer Wallnüsse von *Juglans regia* finden (B. **18**, 463, 2567). α-**Hydrojuglon** $C_{10}H_5[1,4,5](OH)_3$, F. 169⁰, entsteht auch durch Reduction von *Juglon* (S. 546), zu welchem es sich in Lösung an der Luft schnell wieder oxydirt. Beim Destilliren verwandelt es sich in β-**Hydrojuglon**, F. 97⁰, das sich nicht zu Juglon oxydiren lässt, aber durch alkohol. Salzsäure wieder in die α-Verbindung zurückgeführt wird. 1,2,4-**Trioxynaphtalin**, F. 154⁰, wird in Form seines Triacetats, F. 134⁰, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure auf α- oder β-Naphtochinon erhalten (A. **311**, 345).

1,2,5,6-**Tetraoxynaphtalin**, F. 154⁰, wird durch Reduction von Naphtazarin (S. 546) erhalten (B. **28**, R. 543). Durch Reduction von Isonaphtazarin (S. 547) erhält man 1,2,3,4-**Tetraoxynaphtalin**, das sehr leicht in Isonaphtazarin wieder umwandelbar ist; bei weiterer Reduction gibt das Isonaphtazarin ein 1,2,3-**Trioxynaphtalin**, *Naphtopyrogallol* (A. **307**, 16).

Thionaphtole werden durch Reduction von Naphtalinsulfosäurechloriden oder aus den Diazonaphtalinen (vgl. S. 120, 187) gewonnen. **Thionaphtol**, *Naphtylmercaptan* $C_{10}H_7.SH$, α- flüssig, Kp 286⁰, β- F. 81⁰, Kp. 286⁰ (B. **22**, 821; **23**, R. 327; C. 1900 I, 253). Das Bleisalz $(C_{10}H_7\text{-}\beta S)_2Pb$ gibt mit Brombenzol erhitzt **Phenyl-β-naphtylsulfid**, F. 51⁰ (B. **24**, 2266); durch Erhitzen der Naphtylbleimercaptide für sich sind verschiedene **Dinaphtylsulfide** dargestellt worden, die sich auch nach anderen Methoden gewinnen lassen (B. **26**, 2816). Durch Einwirkung von Chlorschwefel auf β-Naphtol erhält man **Dioxydinaphtylsulfid** $S(C_{10}H_6.OH)_2$, F. 211⁰, das sich leicht oxydiren lässt zu einer *Dehydro*verbindung: $S\left\langle\begin{matrix}C_{10}H_6O\\ C_{10}H_6\dot{O}\end{matrix}\right.$ (B. **27**, 2993; **28**, 114) (vgl. Zweikernchinone S. 451). **Naphtalindisulfhydrate** $C_{10}H_6(SH)_2$ s. B. **25**, 2735.

10. **Chinone**: Dem Benzoparachinon entspricht das 1,4- oder α-Naphtochinon, dem Orthochinon der Benzolreihe (S. 200), das 1,2- oder β-Naphtochinon.

Für die Constitution der 1,4- oder α-Chinone gelten dieselben Betrachtungen, welche S. 186 bei den Benzochinonen entwickelt wurden:

α-**Naphtochinon** $O{=}[1]C_{10}H_6[4]{=}O$ oder $\overline{O[1]C_{10}H_6[4]O}$, F. 125⁰, krystallisirt aus Alkohol in gelben Tafeln, die schon unter 100⁰ sublimiren. Es besitzt den eigenthümlichen Chinongeruch und ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Es entsteht 1. durch Oxydation von Naphtalin mit Chromsäure in Eisessiglösung, oder durch electrolytische Oxydation (C. 1902 II, 898); 2. leichter gewinnt man es durch Oxydation von 1,4-Diamido- oder 1,4-Dioxynaphtalin, von 1,4-Amidonaphtol (A. **286**, 70), α-Naphtylamin u. a. mit Natriumbichromat und Schwefelsäure (B. **20**, 2283). 3. Benzolazonaphtol wird durch $PbO_2$ und Schwefelsäure in der Kälte in Diazobenzolsulfat und α-Naphtochinon zerlegt (B. **24**, R. 733).

Durch Salpetersäure wird α-Naphtochinon zu Phtalsäure oxydirt, durch Reduction bildet es α-Hydronaphtochinon. Durch flüssige salpetrige Säure wird es in α,γ-Diketohydrindennitrosit (vgl. S. 532) übergeführt. Ueber Verbindungen mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin s. bei den stickstoffhaltigen Chinonabkömmlingen (S. 547).

Substituirte α-Naphtochinone: α-Naphtochinon addirt zwei Atome Chlor oder Brom, die Additionsproducte spalten leicht HCl und HBr ab und geben **β-Chlor-** und **β-Brom-α-naphtochinon**, F. 117⁰ und 130⁰. 2,3-**Dichlor-** und **Dibromnaphtochinon**, F. 189⁰ und 218⁰.

In diesen Halogenchinonen sind ähnlich wie in den α,β-Dihalogenindonen (S. 523) die Halogenatome leicht durch andere Gruppen austauschbar. Aus den Dihalogen α-naphtochinonen erhält man z. B. mit Natriumacetessigester und Natriummalonsäureester unter intermediärem Auftreten schöner Roth- und Blaufärbungen Verbindungen wie: **Brom-α-naphtochinonmalonsäureester**

$C_6H_4<{CO_CBr \atop CO_\ddot{C}.CH(CO_2C_2H_5)_2}$, F. 102°, **α-Naphtochinondimalonsäureester**

$C_6H_4<{CO_C.CH(CO_2C_2H_5)_2 \atop CO_\ddot{C}.CH(CO_2C_2H_5)_2}$, F. 98°, **Chlor-α-naphtochinonacetessigester**

$C_6H_4<{CO_CCl \atop CO_\ddot{C}.CH(COCH_3)CO_2C_2H_5}$, F. 107°, u. a. m., Verbindungen, aus denen durch weitere Umformungen mannigfache Derivate der Naphtochinonreihe erhältlich sind (B. **33**, 566, 2402; **34**, 1543).

Durch unterchlorige Säure wird α-Naphtochinon in *Diketotetrahydronaphtylenoxyd* $C_6H_4<{CO_CH \atop CO_CH}>O$ umgewandelt, das unter Spaltung der Aethylenoxydbindung leicht die Elemente von $H_2O$, HCl und $NH_2C_6H_5$ aufnimmt; die primären Additionsproducte sind den verschiedensten Umformungen zugänglich und liefern: *Oxynaphtochinon*, *Chloroxynaphtochinon*, *Anilidooxynaphtochinon*, *Oxynaphtochinonanil* und andere Körper; vgl. B. **25**, 3599.

Amidoderivate: Mit primären Aminen erhitzt liefert α-Naphtochinon: Alkyl- oder Arylamidonaphtochinone: 2-**Anilido-α-naphtochinon** $C_{10}H_5O_2[2]NHC_6H_5$, rothe Nadeln, F. 191°. Das 2-**Amido-α-naphtochinon**, F. 203°, wird neben dem isomeren Oxy-α-naphtochinonimid aus Amido-α-naphtochinonimid (S. 549) durch Kochen mit Wasser gewonnen (B. **27**, 3337; vgl. B. **28**, 348).

Oxynaphtochinone: 2-**Oxy-α-naphtochinon**, *Naphtalinsäure* $C_{10}H_5O_2[2]OH$, F. 188°, entsteht durch Kochen von Anilidonaphtochinon (s. o.) mit verdünnter Natronlauge oder von Oxynaphtochinonanil (S. 549) mit Alkohol und Schwefelsäure. β-**Phenyl-β₁-oxy-α-naphtochinon**, F. 147°, wird aus β-Phenyl-1,3-dioxynaphtalin durch Oxydation mittelst Luftsauerstoff in alkalischer Lösung gewonnen (A. **296**, 18). **Jodoxynaphtochinon**, *Jodnaphtalinsäure* $C_{10}H_4O_2[2]OH[3]J$, durch Jodiren von Naphtalinsäure (B. **28**, 348). Die o-Oxy- und o-Amidonaphtochinonderivate (vgl. auch die entsprechenden Naphtochinonanile S. 549) liefern mit o-Diaminen und o-Oxyaminen leicht Farbstoffe der *Paroxazin-* und *Paradiazin*reihe (s. d. und B. **28**, 353).

5-**Oxy-α-naphtochinon, Juglon**, gelbe Nadeln, F. 150° bis 155° u. Zers., entsteht durch Oxydation von α-Hydrojuglon (S. 544) mit Eisenchlorid, wird auch durch Oxydation von 1,5-Dioxynaphtalin mit Chromsäure (B. **20**, **934**), sowie durch Oxydation des reductiven Spaltungsproductes von 1,8-Amidooxynaphtalin-4-azobenzolsulfosäure gewonnen (C. 1902 II, 744). Ist in Alkalien mit violetter Farbe löslich. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Dinitrooxyphtalsäure, *Juglonsäure* (B. **19**, 164).

**Dioxy-α-naphtochinon**, *Oxyjuglon*, F. 220° u. Zers., entsteht durch Oxydation der alkalischen Juglonlösung an der Luft. Ein isomeres 5,6-**Dioxy-α-naphtochinon**, *Naphtalizarin* oder **Naphtazarin** genannt, entsteht aus verschiedenen Dinitronaphtalinen durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure unter Zusatz reducirender Agentien (B. **27**, 3462, R. 959; A. **286**, 26). Es entspricht in seiner Structur dem Alizarin (S. 577), welches letztere man sich aus Naphtazarin durch Anlagerung eines Benzolkerns entstehend denken kann, und ist

ein werthvoller Beizenfarbstoff. Durch Oxydation mit $MnO_2$ und Schwefelsäure liefert das Naphtazarin: **Naphtopurpurin**, 5,7,8-*Trioxy-α-naphtochinon* (C 1899 II, 1053). Ein 2,3-**Dioxy-α-naphtochinon** ist wahrscheinlich das sog. *Isonaphtazarin*, das aus β-Naphtochinon durch wenig Chlorkalklösung, sowie aus 2,3-Oxyanilido-α-naphtochinon (S. 546) durch Erhitzen mit Brom erhalten wird (B. **25**, 409, 3606). Das Isonaphtazarin gibt bei der Reduction Tetra- und Trioxynaphtalin (S. 544), durch Oxydation: **Tetraketonaphtalin** $C_6H_4(CO)_4$, das schon beim Erhitzen theilweise Isonaphtazarin regenerirt, mit Hydroxylamin ein Dioxim, F. 228°, gibt, welches bei der Oxydation Dinitroso-α-naphtochinon $C_6H_4[C_4O_2(NO)_2]$ liefert (A. **307**, 1). Ueber 6,7-**Dioxy-α-naphtochinon** vgl. C. 1902 II, 744.

**β-Naphtochinon** $C_{10}H_6[1,2]O_2$ entsteht durch Oxydation von β-Amido-α-naphtol (S. 541) am besten mit Eisenchlorid (B. **17**, R. 531; **21**, 3472). Es bildet rothe Nadeln, die sich bei 115—120° zersetzen, ist im Gegensatz zu den Parachinonen geruchlos und nicht flüchtig; es gleicht dem Antrachinon (S. 575) und mehr noch dem Phenanthrenchinon (S. 561), indem es wie letzteres die Reactionen eines Orthodiketons zeigt: $C_6H_4\begin{cases}CH{=}CH\\ \quad\;\,|\\ CO-CO\end{cases}$.

Mit zwei Atomen Chlor und Brom bildet es wie α-Naphtochinon Additionsproducte, die durch Halogenwasserstoffabspaltung **Chlor-** und **Brom-β-naphtochinon** bilden. 3,4-**Dichlor-** und **-Dibrom-β-naphtochinon**, F. 91° und 173°. **β-Naphtochinonmalonsäureester** $C_6H_4[C_4O_2H.CH(CO_2R)_2]$, F. 108°, 3-**Chlor-β-naphtochinonacetessigester**, F. 175°, s. B. **32**, 264. 2412.

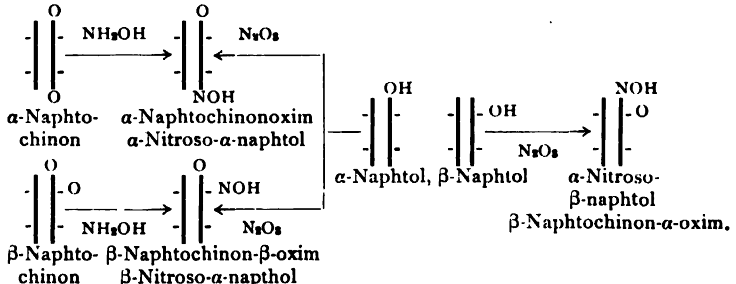
Durch wenig Chlorkalklösung wird aus β-Naphtochinon neben verschiedenen anderen Producten (A. **286**, 59): Isonaphtazarin, ein Dioxy-α-naphtochinon (S. 546) gewonnen; eine derartige Umlagerung von Oxy- oder Amido-β-naphtochinonderivaten in Oxy-α-naphtochinonderivate ist eine häufiger beobachtete Erscheinung (vgl. Oxy-α-naphtochinonanil S. 549). Durch Ueberschuss von Chlorkalk wird β-Naphtochinon unter Ringspaltung in o-Phenylglycerincarbonsäurelacton übergeführt (S. 531). Aehnlich wird das durch Nitriren von β-Naphtochinon gewonnene 3-**Nitro**-1,2-**naphtochinon**, F. 158° (vgl. a. B. **31**, 2405), durch Behandlung mit Chlor und Wasser in o-Derivate des Benzols gespalten (S. 531); dagegen erleidet das 3,4-Dichlor-1,2-naphtochinon (s. o.) durch Alkali zunächst Umlagerung in Dichloroxyindencarbonsäure (S. 531). Mit Eisenchlorid wird das β-Naphtochinon zu einem Oxyd $O(C_{10}H_5O_2)_2$, F. 245° (B. **30**, 2199), durch Permanganat zu Phtalsäure oxydirt, durch schweflige Säure zu β-Naphtohydrochinon (S. 544), durch HJ-Säure zu β-Naphtol reducirt (B. **26**, R. 586).

## Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Naphtochinone.

1. Naphtochinonphenylhydrazone: Ungleich den Benzochinonen (S. 200) bilden sowohl α- als β-Naphtochinon mit Phenylhydrazin Phenylhydrazone (B. **28**, 2414). Die Chinonphenylhydrazone sind desmotrop mit den Bezolazonaphtolen (S. 542) (B. **32**, 3100); indessen ist in Betracht zu ziehen, dass man aus α- und β-Naphtochinon mit as-Benzoyl- und Methylphenylhydrazin andere Producte: $C_{10}H_6\begin{cases}NN(COC_6H_5)C_6H_5\\O\end{cases}$ und $C_{10}H_6\begin{cases}NN(CH_3)C_6H_5\\O\end{cases}$, erhält

als beim Methyliren und Benzoyliren der Azonaphtole: $C_{10}H_6<{N:NC_6H_5 \atop OCOC_6H_5}$ und $C_{10}H_6<{N:NC_6H_5 \atop OCH_3}$ (C. 1900 I, 31).

2. Nitrosonaphtole, Naphtochinonoxime: Durch Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung bilden α- und β-Naphtochinon Naphtochinonoxime, welche auch aus den beiden Naphtolen durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehen und daher auch als Nitrosonaphtole aufgefasst werden können: $C_{10}H_6(O)(NOH)$ oder $C_{10}H_6(OH)(NO)$ (vgl. Nitrosophenole S. 181). Es entstehen so drei isomere Verbindungen, deren genetische Beziehungen durch das folgende Schema ausgedrückt sind:




Auch durch Umlagerung von Nitronaphtalinen erhält man Nitrosonaphtole, so gibt β-Nitronaphtalin beim Erwärmen mit alkoholischem Kali β-Nitroso-α-naphtol; 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin liefert beim Behandeln mit rauch. Schwefelsäure 5- und 8-Nitro-α-nitroso-α-naphtol; 1,3,8-Nitronaphtalindisulfosäure wird durch Alkali in Nitrosonaphtoldisulfosäure umgelagert (B. **36**, 4164; **32**, 2876).

Alle drei isomeren Nitrosonaphtole sind schwache Säuren. Durch Oxydation geben sie die entsprechenden Nitronaphtole (S. 541).

**α-Nitroso-α-naphtol, α-Naphtochinonoxim**, farblose Nadeln, F. 190°, und **β-Nitroso-α-naphtol, β-Naphtochinon-β-oxim**, gelbe Nadeln, F. 162° bis 164° u. Z. (B. **36**, 4165); das β-Naphtochinonoxim wird am besten aus 1-Oxy-2-naphtoësäure (S. 551) mit salpetriger Säure, unter Abspaltung der Carboxylgruppe (B. **26**, 1280), gewonnen. **α-Nitroso-β-naphtol, β-Naphtochinon-α-oxim**, gelbbraune Prismen, F. 106°, fällt verschiedene Metalle aus ihren Salzen und kann zur Trennung des Nickels von Kobalt, des Eisens von Aluminium, ferner zur Bestimmung des Kupfers dienen (B. **18**, 2728; **20**, 283). Das Eisensalz der aus Schäffer'scher β-Naphtolsulfosäure (S. 543) mit $N_2O_3$ gewonnenen **α-Nitroso-β-naphtolsulfosäure** $C_{10}H_5(SO_3H)(O)(NOH)$ ist der Wollfarbstoff *Naphtolgrün* (B. **24**, 3741). Ueber das Product der Einwirkung von $NO_2$-Dämpfen auf die Schäffer'sche β-Säure s. B. **30**, 187.

Die Aether der Nitrosonaphtole, die aus den Silbersalzen mit Jodalkyl und zum Theil auch aus den Chinonen mit Alkylhydroxylaminen gewonnen werden (B. **18**, 571, 2225), geben bei der Reduction Amidonaphtole, ein Beweis für die »Oximformel« (S. 180) der sog. Nitrosonaphtole.

**α-Naphtochinondioxim** $C_{10}H_6$-1,4-$(NOH)_2$, F. 207°, entsteht aus α-Nitroso-α-naphtol mit Hydroxylaminchlorhydrat (B. **21**, 433).

**β-Naphtochinondioxim** $C_{10}H_6$-1,2-$(NOH)_2$, F. 149°, entsteht sowohl aus β,α- als auch aus α,β-Nitrosonaphtol mit HCl-Hydroxylamin (B. **17**, 2064, 2582).

Beim Erwärmen mit Alkalien bildet es nach Art der Glyoxime ein Anhydrid $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[1]N\\ [2]N\end{matrix}\right\rangle O$, F. 78⁰, das man als *Naphtofurazan* bezeichnen kann. Durch Reduction der Naphtochinondioxime entstehen Naphtylendiamine (S. 536).

3. Naphtochinonchlorimide (vgl. S. 206): Die Naphtochinonmonochlorimide werden aus Amidonaphtolen, die Dichlorimide aus Naphtylendiaminen mit Chlorkalklösung gewonnen (B. **27**, 238); sie gleichen den Benzochinonchlorimiden, zeigen jedoch nicht dieselben Farbstoffcondensationen wie jene (B. **27**, 242): α-**Naphtochinonchlorimid** $C_{10}H_6[1,4](NCl)O$, F. 109⁰. **Naphtochinondichlorimid** $C_{10}H_6[1,4](NCl)_2$, F. 137⁰.

β-**Naphtochinon-α-chlorimid**, F. 87⁰, und β-**Naphtochinon-β-chlorimid**, Zersetzung bei 98⁰, entstehen aus 2,1- und 1,2-Amidonaphtol und geben mit Hydroxylamin β,α- und α,β-Nitrosonaphtol. β-**Naphtochinondichlorimid**, F. 105⁰.

4. Naphtochinonimide und -anile: Hierher gehören die Indophenol- und Indoanilinfarbstoffe der Naphtalinreihe (vgl. S. 209), wie das α-**Naphtolblau** $C_{10}H_6[1]O[4]N.C_6H_4N(CH_3)_2$, welches aus Naphtol mit Dimethyl-p-phenylendiamin oder Nitrosodimethylanilin entsteht. Das einfache α-Naphtochinonimid ist nicht bekannt, ein Derivat desselben ist das **2-Amido-1,4-naphtochinonimid** $C_{10}H_5[2]NH_2[1]O[4]NH$ (A. **154**, 303), das durch Oxydation von 1-Oxy-2,4-diamidonaphtalin entsteht, durch Kochen mit Wasser in **2-Oxy-1,4-naphtochinonimid**, F. 195⁰ (B. **28**, 2454), durch Behandlung mit Anilin in **2-Anilido-1,4-naphtochinonanil** $C_{10}H_5[2]NHC_6H_5[1]O[4]NC_6H_5$, F. 187⁰, übergeht (B. **18**, 123; **21**, 391, 676); mit Hydroxylamin gibt es ein **Oxynaphtochinonoxim**, welches in 2 in einander überführbaren, roth und gelb gefärbten Modificationen besteht (B. **29**, 1415). **2-Oxy-1,4-naphtochinonanil**, F. 240⁰ u. Zers., wird aus β-Naphtochinon-4-sulfosäure, dem Oxydationsproducte von 1,2-Amidonaphtol-4-sulfosäure, durch Einwirkung von Anilin in der Kälte erhalten: Umlagerung eines β- in ein α-Naphtochinonderivat. Wie Anilin reagiren hierbei auch p-Diamine, so dass auf diesem Wege hydroxylirte Indanilinfarbstoffe (s. o.) gewonnen werden (B. **27**, 25, 3050). α-**Naphtochinonimidanil** $C_{10}H_6(NH)(NC_6H_5)$, F. 129⁰, entsteht durch Oxydation von p-Amidonaphtylphenylamin mit HgO (A. **286**, 186).

β-**Naphtochinonimide**, auch *Imidooxy-* oder *Imidoketonaphtaline* genannt, wie $C_{10}H_6$-1,2-O(NH) (S. 541, 542), entstehen aus 1,2-Amidonaphtolen in alkalischer Lösung durch Oxydation mit Luft.

## 11. Alkohole der Naphtalinreihe und ihre Oxydationsproducte.

A. Alkohole: **Naphtobenzylalkohole**, *Naphtylcarbinole* $C_{10}H_7.CH_2OH$, α- F. 60⁰, Kp. 301⁰, β- F. 80⁰, werden aus den entsprechenden Aminen mit salpetriger Säure gewonnen (B. **21**, 257); die **Naphtobenzylchloride** $C_{10}H_7CH_2Cl$, α- $Kp._{25}$ 178⁰, β- F. 47⁰, bilden sich durch Einwirkung von Chlor auf die beiden Methylnaphtaline (S. 533) in der Kochhitze (B. **24**, 3928). **Naphtobenzylamine**, *Menaphtylamine* $C_{10}H_7CH_2NH_2$, α- Kp. 292⁰, β- F. 60⁰, sind durch Reduction der entsprechenden Naphtoësäurethiamide, sowie der Naphtonitrile dargestellt worden.

α-**Naphtyldimethylcarbinol** $C_{10}H_7[\alpha]C(OH)(CH_3)_2$, F. 80⁰, aus α-Naphtylmethylketon mit $CH_3MgJ$ (vgl. S. 533). α-**Naphtylphenylcarbinol** $C_{10}H_7CH(OH)C_6H_5$, F. 86⁰, und α-**Naphtyldiphenylcarbinol** $C_{10}H_7C(OH)(C_6H_5)_2$, F. 133⁰, aus Naphtylmagnesiumbromid mit Benzaldehyd bez. Benzophenon (B. **37**, 625).

B. Aldehyde, Ketone: Durch Oxydation der Naphtylcarbinole entstehen: α-**Naphtaldehyd** $C_{10}H_7CHO$, Kp. 291⁰, und β-**Naphtaldehyd**, F. 59⁰ (B. **20**, 1115; **22**, 2148).

α- und β-**Naphtylmethylketon**, α- und β-*Acetonaphton* $C_{10}H_7COCH_3$, α-flüssig, $Kp._{12}$ 167⁰, β- F. 51⁰, $Kp._{11}$ 172⁰ (C. 1896 I, 495), entstehen aus Naphtalin mit Acetylchlorid und $Al_2Cl_6$ und werden mittelst ihrer Pikrate getrennt; die Naphtylmethylketonchloride geben durch HCl-Abspaltung α- und β-Naphtylacetylen, welche mit Schwefelsäure die Ketone regeneriren. Durch Oxydation des α-Acetonaphtons mit $MnO_4K$ entsteht: α-Naphtylglyoxylsäure $C_{10}H_7.CO.COOH$, F. **113⁰**, die auch aus dem mittelst α-Naphtoylchlorid gewonnenen Naphtoylcyanid durch Verseifen entsteht. α-**Naphtoyl-o-benzoësäure** $C_{10}H_7COC_6H_4COOH$, F. **173⁰**, aus Phtalsäureanhydrid, Naphtalin und $Al_2Cl_6$ (B. **33**, 448).

α- und β-**Naphtolaldehyd** $C_{10}H_6(OH)CHO$, F. 181⁰ und 81⁰, werden am besten nach der Gattermann'schen Methode (S. 276) in Form ihrer Aldimine durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure bei Gegenwart von Chlorzink auf die Naphtole gewonnen (B. **32**, 284; vgl. C. 1901 I, 1010). Aus den Naphtolsulfosäuren erhält man nach der Reimer'schen Aldehydsynthese mit Chloroform und Alkali Naphtolaldehydsulfosäuren (C. 1898 II, 799). 1-**Naphtol-8-methylketon** $C_{10}H_6[1](OH)[8](COCH_3)$, F. 174⁰, entsteht durch Condensation von β-Benzallaevulinsäure (vgl. S. 529 und B. **24**, 3201). 1,2-**Naphtolmethylketon** s. B. **28**, 1946. peri-**Dioxynaphtylketone** $HO[1,8]C_{10}H_5COR$, aus peri-Dioxynaphtalin mit Carbonsäuren und Zinkchlorid sind lackbildende Beizenfarbstoffe (C. 1901 II, 1287).

C. Naphtalinmonocarbonsäuren: α-**Naphtoësäure** $C_{10}H_7$-α-COOH, F. 160⁰, entsteht 1. aus α-Naphtonitril (S. 553) durch Verseifen (B. **20**, 242; **21**, R. 834); 2. aus α-Naphtalinsulfosäure durch Schmelzen mit Natriumformiat; 3a. aus α-Bromnaphtalin, Magnesium und $CO_2$ in Aether (B. **37**, 627); 3b. aus Bromnaphtalin, Chlorkohlensäureester und Na; 4. aus Naphtalin, Harnstoffchlorid und $Al_2Cl_6$ (B. **23**, 1190). β-**Naphtoësäure**, F. 182⁰, entsteht aus β-Naphtonitril (B. **24**, R. 725), sowie durch Oxydation von β-Alkylnaphtalinen (B. **17**, 1527; **21**, R. 355). Beide Säuren spalten beim Erhitzen mit Baryt $CO_2$ ab und bilden Naphtalin.

Homologe Naphtalincarbonsäuren: α-**Naphtylessigsäure** $C_{10}H_7$-α-$CH_2COOH$, F. 131⁰, wurde durch Reduction von α-Naphtylglyoxylsäure (s. o.) gewonnen, die β-Säure, F. 139⁰, aus dem β-Naphtobenzylchlorid mittelst des Cyanides (B. **29**, 2373). α- und β-**Naphtylacrylsäure** $C_{10}H_7.CH{:}CH\,COOH$, F. 205⁰ und 196⁰, erhält man durch Perkin'sche Synthese aus den Naphtaldehyden mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid. Mit Na-Propionat entsteht unter $CO_2$-Abspaltung grösstentheils Propenylnaphtalin (S. 533) (C. 1897 II, 800). α- und β-**Naphtocumarin** $C_{10}H_6\begin{cases}CH{:}CH\\O—CO\end{cases}$, F. **141⁰** und 118⁰, sowie deren alkylirte Abkömmlinge sind nach den allgemein zur Darstellung von Cumarinen anwendbaren Methoden (vgl. S. 360) aus Naphtol mit Aepfelsäure, Acetessigester etc. und $SO_4H_2$, aus den Naphtolaldehyden durch Perkin'sche Synthese dargestellt worden (B. **36**, 1966).

*β*-Phenyl- und **Naphtyl-*α*-naphtoësäure** sind die *Chrysen-* und die *Picensäure* (s. Chrysen und Picen S. 562).

Substituirte Naphtoësäuren: Beim Nitriren von *α*-Naphtoësäure entstehen 1,5- und **1,8-Nitronaphtoësäure**, F. 239° und 275°, welche beim Kochen mit Salpetersäure 1,5-(*α*-) bez. 1,8-(*β*-) Dinitronaphtalin (S. 534) liefern. **1,4-Nitronaphtoësäure**, F. 220°, wird durch Verseifen ihres Nitrils gewonnen, welches durch Behandlung der Diazoverbindung des 1,4-Nitronaphtylamins mit Kupfercyanürcyankali entsteht. Durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak liefert die 1,5-Säure die beständige **1,5-Amidonaphtoësäure** $C_{10}H_6(NH_2)COOH$, F. 212° (B. **19**, 1982); die aus der 1,8-Säure entstehende 1,8- oder peri-**Amidonaphtoësäure** geht dagegen ähnlich den 1,8-Amidosulfosäuren (S. 539), leicht in ein Anhydrid über, das sog. **Naphtostyril** $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ |\\ [8]NH\end{matrix}\right.$, F. 179° (B. **19**, 1131; **20**, 242; **35**, 4218). **1,4-Amidonaphtoësäure**, F. 177° (B. **28**, 1842). Ueber **Nitro-*β*-naphtoësäuren** s. B. **24**, R. 637. **2,3-Amidonaphtoësäure**, F. 214°, wird aus der entsprechenden Oxynaphtoësäure mit Ammoniak gewonnen (B. **28**, 3089). Weitere Nitro- und Amidonaphtoësäuren s. C. **1899 I**, 288.

Oxynaphtoësäuren, Naphtolcarbonsäuren, welche die OH- und COOH-Gruppen in Orthostellung enthalten, werden ähnlich den Orthophenolcarbonsäuren (S. 281) durch Erhitzen der Natriumnaphtolate mit $CO_2$ unter Druck oder Erhitzen der Naphtole in Toluollösung mit Na und $CO_2$ gewonnen: 1,2-(*α*-) **Naphtolcarbonsäure** $C_{10}H_6[1](OH)[2](COOH)$, F. 186°, entsteht so aus *α*-Naphtol; aus *β*-Naphtolnatrium mit $CO_2$ entsteht bei 120° bis 145°: 2,1(β)-**Naphtolcarbonsäure**, F. 156° u. Zers., bei 200° bis 250° dagegen 2,3-**Naphtolcarbonsäure**, F. 216°. Aether der *β*-Naphtolcarbonsäure AlkO[2] $C_{10}H_6COOH$ sind durch Grignard'sche Reaction aus *α*-Brom-β-naphtolaethern mit Magnesium und $CO_2$ dargestellt worden (C. **1904 I**, 519). Die 2,1-(β-)-Naphtolcarbonsäure ist durch leichte Beweglichkeit ihrer Carboxylgruppe ausgezeichnet; beim Erhitzen für sich oder Kochen mit Wasser liefert sie β-Naphtol, mit salpetriger Säure: *α*-Nitroso-β naphtol (S. 548), mit Diazobenzolsalzen: Benzolazo-β-naphtol u. s f. Die 2,3-Säure dagegen ist sehr beständig und gleicht der Salicylsäure; ihrer auffallend gelben Farbe wegen hat man für diese Säure die Formel einer Ketodihydronaphtoësäure $C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2-CO\\ CH{=}\dot{C}COOH\end{matrix}$ in Betracht gezogen; diese Formel wird gestützt durch das Verhalten der Säure gegen Phenylhydrazin: es bildet sich wahrscheinlich zunächst ein Hydrazon, das weiterhin unter Indolcondensation Phenonaphtocarbazolcarbonsäure bildet (B. **29**, 265).

Mit Thionylchlorid liefern *α*- und β-Naphtolcarbonsäure die entsprechenden Chloride (C. **1901 II**, 1119). Die 2,3-Naphtolcarbonsäure gibt mit $PCl_5$: 2-Chlor-3-naphtoësäurechlorid, farblos, F. 56°, $Kp._{160}$ 248° (B. **34**, 4158).

Alle drei o-Naphtolcarbonsäuren liefern beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid *Naphtoxanthone* $C_{10}H_6{<}\begin{matrix}O\\ CO\end{matrix}{>}C_{10}H_6$ (B. **25**, 1642).

1,8- oder peri-**Naphtolcarbonsäure** entsteht durch Zersetzen der Diazoverbindung von 1,8-Amidonaphtoësäure und bildet gleich dieser leicht ein *Anhydrid:* das *γ*-Lacton $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[1]O\\ |\\ [8]CO\end{matrix}\right.$, F. 169°.

Die 2,3-Oxynaphtoësäure gibt mit Diazobenzolchlorid eine gemischte Azoverbindung, welche durch Reduction zu 1,2,3-**Amidooxynaphtoësäure** gespalten wird; letztere liefert beim Kochen mit Schwefelsäure 1,2,3-**Dioxynaphtoësäure**, F. 215⁰ u. Z., die auch aus β-Naphtohydrochinonnatrium mit $CO_2$ gewonnen und durch Oxydation in β-**Naphtochinoncarbonsäure** übergeführt wird (B. **28**, 3089). Aus α-Hydronaphtochinonnatrium und $CO_2$ erhält man 1,4-**Dioxy-2-naphtoësäure**, F. 186⁰ u. Z.; daneben wird ein der Anthracenreihe angehöriges Condensationsproduct dieser Säure gebildet (J. pr. Ch. [2] **62**, 47). 1,3-**Dioxy-2-naphtoësäure**, *Naphtoresorcincarbonsäure*, F. 145⁰ u. Z., wurde durch Verseifen ihres Aethylesters, F. 83⁰, dargestellt, welcher synthetisch durch Einwirkung von conc. $SO_4H_2$ auf Phenacetylmalonester (vgl. S. 529) entsteht (A. **298**, 383). Weitere Dioxynaphtoësäuren s. B. **29**, 39.

D. Naphtalindi- und polycarbonsäuren: Von den sechs bekannten Naphtalindicarbonsäuren ist bemerkenswerth die 1,8- oder peri-Säure, die sog. **Naphtalsäure** $C_{10}H_6[1,8](COOH)_2$, dargestellt aus Acenaphten (S. 553) durch Oxydation, sowie aus ihrem Halbnitril, das aus der Diazoverbindung von peri-Amidonaphtoësäure gewonnen wird, durch Verseifung. Das folgende Schema stellt die genetischen Beziehungen einer Reihe von *Perinaphtalinderivaten* zusammen:

$NO_2$ $NO_2$ ← $NO_2$ COOH → $NH_2$ COOH → OH COOH | COOH COOH ← $CH_2$—$CH_2$

peri-Dinitronaphtalin ← peri-Nitronaphtoësäure → peri-Amidonaphtoësäure → peri-Naphtolcarbonsäure; peri-Amidonaphtoësäure → Naphtalsäure ← Acenaphten.

Wie die anderen ähnlichen Periverbindungen (vgl. S. 543 u. 551) zerfällt die Naphtalsäure schon beim Erhitzen auf 180⁰, ohne zu schmelzen, in Wasser und ihr Anhydrid $C_{10}H_6(CO)_2O$, F. 266⁰, das sich auch beim Behandeln der Säure mit Salzsäure in Alkohol und bei verschiedenen anderen Operationen leicht bildet; dem Phtalsäureanhydrid ähnlich (S. 486) condensirt es sich mit Phenol zu Phenolnaphtaleïn $C_{10}H_6\begin{cases}C(C_6H_4OH)_2 \\ CO \end{cases}\!\!>O$ (B. **28**, R. 621). Ueber Naphtal-imid, -anil, -phenylhydrazil und weitere Abkömmlinge der Naphtalsäure vgl. B. **28**, 360; **32**, 3283; C. 1902 II, 898; A. **327**, 77. 1,2-**Naphtalindicarbonsäure**, aus ihrem Nitril (S. 553) durch Verseifen gewonnen, schmilzt bei 175⁰ unter Uebergang in ihr Anhydrid, F. 105⁰ (B. **25**, 2475). 1,5-**Naphtalindicarbonsäure** s. B. **29**, R. 516. 1-**Phenylnaphtalin-2,3-dicarbonsäure** $C_6H_4\begin{cases}CH{=\!=}CCOOH \\ C(C_6H_5){:}CCOOH\end{cases}$ (?) entsteht in Form ihres Anhydrids, F. 255⁰, in einer an die Benzolringbildungen aus Acetylenen (S. 35) erinnernden Reaction beim Erhitzen von Phenylpropiolsäure $C_6H_5C$ CCOOH mit Essigsäureanhydrid (C. 1898 I, 732).

**Naphtalintetracarbonsäure** $C_{10}H_4[1,4,5,8](COOH)_4$, mit den Carboxylen in den zwei Peristellungen des Naphtalins entsteht aus *Pyrensäure* (S. 568) durch Oxydation (B. **20**, 365).

Naphtonitrile, Cyannaphtaline: Naphtonitrile werden durch Destillation der Alkalisalze der Naphtolsulfosäure oder der Phosphorsäureester der Naphtole mit Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz oder aus den Naphtylaminen mittelst der Diazoverbindungen gewonnen (B. **21**, R. 834):

α-**Naphtonitril**, *α-Cyannaphtalin* $C_{10}H_7.CN$, F. 37⁰, Kp. 298⁰, ist auch aus Formnaphtalid $CHO.NHC_{10}H_7$ erhalten worden. β-**Cyannaphtalin**, F. 66⁰, Kp. 304⁰. 1,2-**Dicyannaphtalin** $C_{10}H_6[1,2](CN)_2$, F. 190⁰, entsteht durch Destillation von 1,2-Chlornaphtalinsulfosäure mit Ferrocyankalium (B. **25**, 2475). Ueber weitere isomere Dicyannaphtaline s. A. **152**, 289; J. 1869, 483 u. a. O.

12. Dinaphtyl- und Dinaphtylmethanderivate: Verschiedene isomere **Dinaphtyle** sind aus Naphtalin durch Leiten des Dampfes durch glühende Röhren, durch Erhitzen mit $Al_2Cl_6$ oder aus Bromnaphtalin mit Na, Erhitzen von Mercuridinaphtyl $Hg(C_{10}H_7)_2$ (B. **28**, R. 184) u. a. m. dargestellt worden. Die den Benzidinen oder Diamidodiphenylen entsprechenden **Diamidodinaphtyle** oder **Naphtidine** entstehen durch Umwandlung der Hydrazonaphtaline (S. 537) oder direct aus den Naphtylaminen durch Einwirkung von 80 pct. Schwefelsäure bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie Eisenoxyd und dergl. (B. **25**, R. 949); ebenso entstehen aus den Naphtolen mit Eisenchlorid **Dinaphtole.**

Dinaphtylmethane und ihre Abkömmlinge bilden sich nach analogen Methoden wie die Körper der Diphenylmethanreihe (S. 455): α- und β-**Dinaphtylmethan** $CH_2(C_{10}H_7)_2$, F. 109⁰ und 92⁰; **Trichloraethyliden-α,α-dinaphtyl** $CCl_3CH(C_{10}H_7)_2$, F. 156⁰, geht beim Erwärmen mit Alkohol und Zinkstaub (vgl. S. 492) in α,α-**Naphtostilben** $C_{10}H_7CH{:}CHC_{10}H_7$, F. 161⁰, über; letzteres steht in naher Beziehung zum Picen (S. 563), in welches es beim Ueberhitzen umgewandelt wird. Besonders leicht entstehen aus Naphtylaminen und aus Naphtolen mit Aldehyden: Alkylidendinaphtylamine (C. 1900 II, 481 u. a. O.) und Alkylidendinaphtole; die aus β-Naphtol mit Aldehyden sich bildenden Producte spalten leicht Wasser ab, indem sie in sog. *Xanthene* (s. d.) übergehen, enthalten daher wahrscheinlich die Alkylidengruppen in o-Stellung zu den Hydroxylen: β-**Dinaphtolmethan**, F. 194⁰, liefert mit $POCl_3$: Dinaphtoxanthen $C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{CH_2}{>}C_{10}H_6$, Benzaldehyd und β-Naphtol liefern, neben einem Acetal sogleich ms.-Phenylnaphtoxanthen $C_6H_5CH(C_{10}H_6)_2O$ (B. **25**, 3477; **26**, 83). Aus β-Naphtolnatrium und Chloroform bei 150⁰ entsteht ein Anhydrid des Trioxytrinaphtylmethans $HOC_{10}H_6CH[C_{10}H_6]_2O$, F. 273⁰, welches auch durch Condensation von β-Naphtol mit β-Naphtolaldehyd gebildet wird (C. 1901 I, 945, 1010).

13. **Acenaphten:** Ein eigenthümliches Derivat des Naphtalins ist das peri-**Aethylennaphtylen** oder **Acenaphten**: $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[1]CH_2\\ |\\ [8]CH_2\end{matrix}\right.$, F. 95⁰, Kp. 277⁰, welches pyrogen aus α-Aethylnaphtalin, oder durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf *α-Bromaethylnaphtalin* $C_{10}H_7.CH_2.CH_2Br$ entsteht. Es findet sich im Steinkohlentheer und wird daraus gewonnen. Die 1,8-Stellung der Aethylengruppe wird bewiesen durch die Oxydation des Acenaphtens zu Naphtalsäure (S. 552) mittelst Natriumbichromat und Schwefelsäure; als Nebenproduct bei dieser Oxydation entsteht **Acenaphtenchinon** $C_{10}H_6(CO)_2$, F. 261⁰, welches durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in **Acenaphtenon** $C_{12}H_8O$, F. 121⁰, mit HJ und Phosphor in **Bisacenaphtyliden** $(C_{12}H_6O)_2$, F. 294⁰, um-

gewandelt, durch Alkali zu Naphtaldehydsäure aufgespalten wird (B. **26**, R. 710; A. **290**, 195; C. 1899 II, 378):

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}C=C\\ \dot{C}O\dot{C}O\end{matrix}>C_{10}H_6 \leftarrow \overset{H}{} \quad \text{Bisacennaphtyliden}$$

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}O\end{matrix} \leftarrow H \quad \text{Acenaphtenon}$$

$$\rightarrow C_{10}H_6<\begin{matrix}CO\\ \dot{C}O\end{matrix} \rightarrow C_{10}H_6<\begin{matrix}CHO\\ COOH\end{matrix} \text{ od. } C_{10}H_6<\begin{matrix}CH(OH)\\ CO\end{matrix}>O$$

Acenaphtenchinon — Naphtaldehydsäure.

Das Monoxim des Acenaphtenchinons $C_{12}H_6O(NOH)$, F. 230°, gibt durch Beckmann'sche Umlagerung: Naphtalimid (C. 1903 I, 881).

Durch Bromiren, Nitriren und Acidyliren wird Acenaphten in 4-Stellung substituirt, was durch Umwandlung der entsprechenden Derivate in Abkömmlinge der Naphtalsäure bewiesen wird (A. **327**, 77).

Leitet man Acenaphtendampf über glühendes Bleioxyd, so entsteht durch Abspaltung von 2H; **Acenaphtylen** $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH\\ \ddot{C}H\end{matrix}$, gelbe Tafeln (B. **26**, 2354), F. 92°, Kp. 270° u. Z., das durch Chromsäure ebenfalls zu Naphtalsäure oxydirt wird. Erhitzt man Acenaphten mit Schwefel auf ca. 290°, so entsteht **Dinaphtylenthiophen** $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}\ddot{C}- & -\ddot{C}\\ C- S - C\end{matrix}\right\}C_{10}H_6$, rothe Nadeln, F. 278°, neben dem gelben Kohlenwasserstoff $\left[C_{10}H_6<\begin{matrix}C\\ \ddot{C}\end{matrix}\right]_3$: **Trinaphtylenbenzol**, F. 387° (B. **36**, 962). Durch Reduction mit Wasserstoff und fein vertheiltem Nickel erhält man aus Acenaphten **Tetrahydroacenaphten**, Kp. 254° (C. 1901 II, 202).

## 14. Hydronaphtalinverbindungen.

Wie an das Benzol die hydroaromatischen Verbindungen, so schliessen sich an das Naphtalin die Hydronaphtaline. Das Naphtalin und seine Derivate addiren leichter wie die Benzolabkömmlinge Wasserstoff und Halogen. Die nur in einem Kern hydrirten Naphtalinderivate sind deshalb bemerkenswerth, weil sie an einer Substanz die Unterschiede zwischen *aromatischem* und *hydroaromatischem* oder *alicyclischem* Kern erkennen lassen. Indem der nicht hydrirte Kern des betreffenden Naphtalinderivats aromatische Eigenschaften behält, der hydrirte, *alicyclische* dagegen diejenigen eines Fettradicals annimmt, gewinnt das ganze System den Charakter eines homologen Benzolderivats (Bamberger, A. **257**, 1).

A. **Dihydronaphtalinderivate:** Durch Reduction von Naphtalin in aethylalkoholischer, siedender Lösung mit Natrium entsteht **Dihydronaphtalin** $C_{10}H_{10}$, F. 15°, Kp. 212°, welches die beiden hinzutretenden H-Atome in 1,4-Stellung enthält, da es durch Oxydation in o-Phenylendiessigsäure übergeführt wird. Es ist als der Kohlenwasserstoff des $\alpha$-Naphtochinons aufzufassen, falls

man dieses für ein Diketon ansieht. Das Dihydronaphtalin verhält sich den Olefinen, z. B. dem Aethylen, darin ähnlich, dass es leicht zwei einwerthige Atome oder Radicale addirt: mit Brom bildet es ein Dibromid, mit ClOH ein Glycolchlorhydrin (s. S. 557); das aus letzterem leicht zu gewinnende Tetrahydronaphtylenoxyd (S. 557) vermag sich umzulagern in 1,2-**Dihydro-β-naphtol** $C_{10}H_{10}O$, Kp.$_{28}$ 162—168$^0$, das durch Oxydation: Dihydroïsocumarincarbonsäure (S. 530), durch $H_2O$-Abspaltung leicht: Naphtalin bildet (A. **288**, 74):

$$C_6H_4<{CH=CH \atop CH=CH} \rightarrow C_6H_4<{CH_2-CH \atop CH_2-CH} \rightarrow C_6H_4<{CH_2-CH \atop CH_2-CH}>O \rightarrow C_6H_4<{CH_2-CHOH \atop CH=CH} \rightarrow C_6H_4<{CH=CH \atop CH=CH}$$

Naphtalin — Dihydronaphtalin — Tetrahydronaphtylenoxyd — Dihydro-β-naphtol — Naphtalin.

**Phenyldihydronaphtalin** $C_6H_4<{CH(C_6H_5).CH \atop CH_2——CH}$, F. 50$^0$, entsteht aus Phenylbromtetrahydronaphtoësäure (S. 557) beim Kochen mit Sodalösung oder besser Diaethylanilin (A. **306**, 235).

**Naphtalindichlorid** $C_{10}H_8Cl_2$, aus Naphtalin mit Kaliumchlorat und Salzsäure, ist ein gelbliches Oel, das schon bei 40—50$^0$ unter HCl-Abspaltung in α-Chlornaphtalin übergeht.

Dihydronaphtoësäuren: Durch Reduction mit Natriumamalgam nehmen α- und β-Naphtoësäure zunächst 2H-Atome in den mit Carboxyl verbundenen Ring auf und bilden in der Kälte: *labile*, in der Wärme: *stabile* **Dihydronaphtoësäuren** $C_{10}H_9.CO_2H$: α-, stabil F. 125$^0$, α-, labil F. 91$^0$, β-, stabil F. 161$^0$, β-, labil F. 104$^0$.

Durch Kochen mit Natronlauge werden die labilen Modificationen in die stabilen umgewandelt. Die stabile α-Säure gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Hydrozimmtcarbonsäure, die labile nur Oxalsäure und Phtalsäure; das Dibromid der labilen β-Säure geht im Gegensatz zur stabilen Modification leicht in ein gebromtes Lacton über; aus diesen Thatsachen folgen für die stabile α- und die labile β-Säure folgende Formeln (A. **266**, 169):

$$C_6H_4<{CH_2——CH_2 \atop C(COOH)=CH} \rightarrow C_6H_4<{CH_2—CH_2 \atop COOH\ COOH} \qquad C_6H_4<{CH=CH \atop CH_2-CH.COOH} \rightarrow C_6H_4<{CH-CHBr \atop CH_2-CH.CO-O}$$

stabile Dihydro-α-naphtoësäure — labile Dihydro-β-naphtoësäure.

Die Dihydro-β-naphtoësäuren geben durch Oxydation mit Ferridcyankali wieder β-Naphtoësäure. Die stabile α-Dihydronaphtoësäure addirt ähnlich anderen α,β-ungesättigten Carbonsäuren in Form ihres Esters Natriumacetessigester unter Bildung eines δ-Ketonsäureesters, der sich indessen unter Alkohol-Abspaltung sogleich weiter zu einem hydrirten Abkömmling des Phenanthrens (S. 559) condensirt (B. **31**, 1896).

**α-Phenyldihydro-β-naphtoësäure** $C_{10}H_8(C_6H_5)COOH$, F. 191$^0$, erhält man durch Condensation von Dibenzalpropionsäure (S. 514) mittelst Eisessig-Schwefelsäure (A. **306**, 156).

B. **Tetrahydronaphtalinderivate: Tetrahydronaphtalin** $C_{10}H_{12}$, Kp. 206$^0$, entsteht durch Reduction von Naphtalin mit HJ-Säure und Phosphor, ferner aus ar-Tetrahydronaphtylamin durch Eliminiren der $NH_2$-Gruppe: die H-Atome stehen daher nur in einem Kern (S. 556). **Naphtalintetrachlorid** $C_{10}H_8Cl_4$, F. 182$^0$, durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von

Naphtalin erhalten, bildet beim Kochen mit alkoholischem Kali Dichlornaphtalin (S. 534). Ueber Oxydation des Naphtalintetrachlorids s. B. **28**, R. 392. Ueber Chloradditionsproducte gechlorter und sulfurirter Naphtaline s. B. **24**, R. 713. **Naphtalintetrabromid**, F. 111° (C. 1897 I, 984).

Besonders interessant sind die Hydrirungsproducte der Naphtylamine und Naphtole, welche in siedender amylalkoholischer Lösung mit Na behandelt je **4** H-Atome in einen Kern aufnehmen. Ist dieser Kern der Träger der $NH_2$- oder OH-Gruppe, so verliert das betreffende Derivat den Character eines Naphtylamins oder Naphtols und nimmt denjenigen eines in der Seitenkette amidirten oder hydroxylirten homologen Benzols an; wird jedoch der nicht substituirte Kern hydrirt, so erhalten die Substanzen den Character homologer Aniline oder Phenole; letztere Tetrahydroderivate werden als *aromatische* (ar-), die ersteren als *aliphatisch-cyclische* oder *alicyclische* (ac-) bezeichnet:

| | | |
|---|---|---|
| H(NH₂) | HO | NH₂ H(NH₂) |
| ac.-Tetrahydro-α-naphtylamin | ar.-Tetrahydro-β-naphtol | ar., ac.-Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin. |

α-Naphtylamin und α-Naphtol bilden bei der Reduction ar-Tetrahydro-α-naphtylamin und -naphtol, die β-Verbindungen bilden nebeneinander das ar- und das ac-Tetrahydroderivat, und zwar letzteres vorwiegend. 1,5-Naphtylendiamin liefert ac-,ar-Tetrahydronaphtylendiamin, das durch Eliminirung der aromatischen $NH_2$-Gruppe ac-Tetrahydro-α-naphtylamin bildet:

**ar-Tetrahydronaphtylamine** $NH_2.C_6H_3:(C_4H_8)$, α- Kp. 275°, β-Kp. 276°, schwache Basen, bilden Diazo- und Azoverbindungen; sie reduciren leicht die Salze von Edelmetallen; durch Oxydation von $MnO_4K$ geben sie Oxalsäure und Adipinsäure (S. 530). Die α-Verbindung liefert durch Oxydation mit Chromsäure **ar-Tetrahydro-α-naphtochinon** $C_6H_2O_2:(C_4H_8)$, F. 55°, das durchaus dem Benzochinon gleicht, z. B. gibt es wie jenes mit Phenylhydrazin kein Hydrazon (vgl. S. 547). **ac-Tetrahydronaphtylamine** $C_6H_4:(C_4H_7.NH_2)$, α-Kp. 246°, β- Kp. 249°, starke Basen, die $CO_2$ aus der Luft aufnehmen; sie bilden keine Diazoverbindungen; Oxydation mit $MnO_4K$ öffnet nur den hydrirten Ring unter Bildung von o-Zimmtcarbonsäure. Aus dem β-, ac-Tetrahydronaphtylamin ist mittelst d-Bromcamphersulfosäure eine optisch aktive rechtsdrehende Modifikation erhalten worden (C. 1899 II, 255; 1900 I, 862). **ac-,ar-Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin** $NH_2.C_6H_3:(C_4H_7.NH_2)$, F. 77°, Kp. 264°, vereinigt in sich zugleich die Eigenschaften eines aromatischen und eines alicyclischen Amins; es ist in eine rechts- und eine linksdrehende Modification gespalten worden.

**ar-Tetrahydro-α-naphtol** $OH.C_6H_3:(C_4H_8)$, F. 69°, Kp. 265°, entsteht auch aus ar-Tetrahydro-α-naphtylamin mittelst der Diazoverbindung. **ac-Tetrahydro-β-naphtol** $C_6H_4:(C_4H_7OH)$, Oel, Kp. 264°, zeigt den Character eines Fettalkohols und gleicht den ähnlich zusammengesetzten Campheralkoholen, dem Menthol und Borneol (S. 409, 426).

Eine Reihe von Tetrahydronaphtalinderivaten sind vom Dihydronaphtalin (S. 554) ausgehend erhalten worden: Phenol addirt sich an Dihydronaphtol zu **Tetrahydronaphtylphenol** $C_6H_4:(C_4H_7.C_6H_4OH)$, F. 130° (B. **24**, 179), Brom

zu **Dihydronaphtalindibromid** $C_6H_4:(C_4H_6Br_2)$. Letzteres gibt beim Kochen mit Kalicarbonat **Tetrahydronaphtylenglycol** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CHOH\\CH_2-CHOH\end{matrix}$, F. 135⁰, das durch Oxydation zu o-Phenylendiessigsäure gespalten wird. Es ist ein Analogon des Aethylenglycols; das Chlorhydrin (S. 505) $C_{10}H_{10}Cl(OH)$, F. 117⁰, gibt mit Kali **Tetrahydronaphtylenoxyd** $C_{10}H_{10}O$, F. 43⁰, Kp. 258⁰, welches alle chemischen Eigenschaften des Aethylenoxyds (Bd. I) zeigt. Durch Einwirkung von Basen sind aus dem Chlorhydrin eine Reihe von „*Alkinen*" dargestellt worden, von denen das **Trimethyl-oxytetrahydronaphtylenammoniumhydroxyd** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CHOH\\CH_2-CHN(CH_3)_3OH\end{matrix}$ wegen seiner nahen Beziehungen zum Cholin (Bd. I) erwähnt werden möge. Durch Einwirkung schwacher Alkalien wird das Chlorhydrin in das mit Tetrahydronaphtylenoxyd isomere **β-Ketotetrahydronaphtalin** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}$, F. 18⁰, Kp.$_{16}$ 138⁰, übergeführt, welches auch durch Destillation von o-Phenylenpropionessigsäure (S. 312) erhalten wird (B. **28**, R. 745); es verhält sich gegen Natriumbisulfit, Phenylhydrazin, Hydroxylamin wie ein Fettketon (B. **27**, 1547). **α-Ketotedrahydronaphtalin** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CO-CH_2\end{matrix}$ erhält man durch intramolekulare Condensation von γ-Phenylbuttersäurechlorid (S. 243) mittelst $Al_2Cl_6$ (C. **1899** I, 792).

Diketotetrahydronaphtaline werden in Form ihrer Chlorderivate durch Einwirkung von Chlor auf die entsprechenden Dioxynaphtaline oder Naphtochinone (S. 545, 547) gewonnen (A. **300**, 180):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-CO\\CCl_2-CCl_2\end{matrix}, \quad C_6H_4<\begin{matrix}CO-CCl_2\\CO-CCl_2\end{matrix}, \quad C_6H_4<\begin{matrix}CO-CCl_2\\CCl_2-CO\end{matrix}$$

**Diketotetrahydronaphtylenoxyd** $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CH\\CO-CH\end{matrix}>O$, F. 136⁰, entsteht aus α-Naphtochinon mit Chlorkalklösung (s. S. 546 und A. **286**, 71).

Die Tetrahydronaphtoësäuren sind wiederum in aromatische und alicyclische zu trennen. **ar-Tetrahydro-α-naphtoësäure** $COOH.C_6H_3:(C_4H_8)$, Amid F. 182⁰, entsteht aus ihrem Nitril, dem Umsetzungsproduct von ar-Tetrahydro-α-naphtalindiazochlorid mit Cyankalium-Cyankupfer.

**ac-Tetrahydronaphtoësäuren**, α- F. 85⁰, β- F. 96⁰, entstehen durch Reduction der Naphtoë- und Dihydronaphtoë-säuren mit Natriumamalgam. Sie sind gegen Permanganat beständiger als die Dihydro-säuren, wodurch sie sich diesen gegenüber als gesättigte Säuren erweisen. Bei längerer Einwirkung des Oxydationsmittels werden sie zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt (A. **266**, 202). **ac-Phenyltetrahydro-β-naphtoësäure** $C_6H_4[C_4H_6(C_6H_5)COOH]$, F. 177⁰, wird durch Reduction der Phenylbromtetrahydronaphtoësäure, F. 205⁰, erhalten, welche man synthetisch durch Einwirkung von Brom bei 0⁰ auf die Chloroformlösung von Benzylphenylisocrotonsäure (S. 514) gewinnt (A. **306**, 231).

**ac-Tetrahydronaphtalindicarbonsäure** $C_6H_4[C_4H_6(CO_2H)_2]$ schmilzt bei 199⁰ unter Bildung ihres bei 184⁰ schmelzenden Anhydrids. Letzteres entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Tetrahydronaphtalintetracarbonsäure, deren Ester synthetisch aus o-Xylylenbromid mit der Natriumverbindung des Dimalonsäureesters gewonnen wird (S. 529) (B. **17**, 448). **Tetrahydro-1,5-naphtalindicarbonsäure**, F. 238⁰ (B. **29**, R. 517).

C. **Hexa-**, **Octo-**, **Deka-** und **Dodekahydronaphtalin** $C_{10}H_{14}$, $C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{20}$, Kp. 200°, 185—190°, 173—180° und 153—158°, sind durch Erhitzen von Naphtalin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten worden (B. **16**, 796, 3032; A. **187**, 164).

## 8. Phenanthrengruppe.

Das Phenanthren findet sich im Steinkohlentheer neben dem Anthracen (S. 570), ferner neben Fluoranthren und Pyren (S. 567) im *Stubb*, einem Destillationsproduct der Quecksilbererze von Idria. Es entsteht synthetisch 1. neben Diphenyl, Anthracen und anderen Kohlenwasserstoffen aus verschiedenen Benzolverbindungen, wenn man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet, so aus Toluol, aus Stilben, aus Diphenyl mit Aethylen, und besonders aus Dibenzyl sowie aus o-Ditolyl:

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5.CH_2 & & C_6H_4{-}CH & & C_6H_4{-}CH_3 \\ | & \longrightarrow & | \quad \| & \longleftarrow & | \\ C_6H_5.CH_2 & & C_6H_4{-}CH & & C_6H_4{-}CH_3 \\ \text{Dibenzyl} & & \text{Phenanthren} & & \text{o-Ditolyl.} \end{array}$$

2. Aus Natrium und o-Brombenzylbromid neben Anthracen (S. 569):

$$\begin{array}{cccccc} C_6H_4{-}CH & & Br[1]C_6H_4[2]CH_2Br & Br[1]C_6H_4[2]CH_2Br & & CH{\huge\langle}\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}{\huge\rangle}CH \\ | \quad \| & \longleftarrow & Br[1]C_6H_4[2]CH_2Br\text{'} & BrCH_2[2]C_6H_4[1]Br & \longrightarrow & \\ C_6H_4{-}CH & & & & & \\ \text{Phenanthren} & & & & & \text{Anthracen.} \end{array}$$

3. Durch Erhitzen von Cumaron mit Benzol (B. **23**, 85):

$$\begin{array}{ccc} C_6H_4{-}CH & & C_6H_4{-}CH \\ | \quad\quad \| & + C_6H_6 \longrightarrow & | \quad\quad \| \\ O{-\!\!-}CH & & C_6H_4{-}CH \\ \text{Cumaron} & & \text{Phenanthren.} \end{array}$$

Aehnlich entsteht aus Cumaron und Naphtalin Chrysen (S. **563**), aus Furfuran und Anilin Amidonaphtalin (S. 529).

4. o-Amido-α-phenylzimmtsäure gibt beim Behandeln ihrer Diazoverbindung mit Cu-Pulver: Phenanthrencarbonsäuren (B. **29**, 496):

$$\begin{array}{ccc} CH{-}C_6H_4.N_2OH & & CH{-}C_6H_4 \\ \ddot{} & \longrightarrow & \ddot{} \\ COOH.CC_6H_5 & & COOHC{-}\ {-}C_6H_4 \end{array}$$

Die Reaction erinnert an die Bildung des Diphenyls aus Benzol und Diazobenzol, sowie die des Diphenylenketons aus der Diazoverbindung des o-Amidobenzophenons (S. 462, 564). Durch Verallgemeinerung dieser Synthese sind noch mehrere Phenanthrenderivate dargestellt worden. Die Methode gestattet Abkömmlinge des Phenanthrens mit bekannter Stellung der Substituenten herzustellen (B. **33**, 162, 1810, **34**, 3998).

5. Von Interesse ist ferner folgende von einem Naphtalinderivat ausgehende Synthese des Phenanthrens: *Dihydro-β-naphtoësäureester* (1) condensirt

sich mit Acetessigester zu einem Diketooctohydrophenanthrencarbonäsureester, der durch Verseifung und $CO_2$-Abspaltung *Octohydrodiketophenanthren* (2) liefert, das durch Zinkstaubdestillation Phenanthren (3) gibt (B. **31**, 1896):

```
(1) CH2—CH2—CCO2R      (2) CH2—CH2—CH—CO—CH2      (3) CH=CH—C—CH=CH
    C6H4————CH     →       C6H4————CH—CH2—CO   →      C6H4————C—CH=CH
```

Diesen Bildungsweisen gemäss muss das Phenanthren als ein Diphenylderivat aufgefasst werden, in welchem 2 Orthostellen der 2 Benzolringe durch die Gruppe CH=CH verbunden sind, welche daher mit 4 C-Atomen der 2 Benzolringe einen dritten normalen Benzolring bildet:

```
            6     5               4     3
            CH=CH                 CH=CH
    7 CH               C——C                 CH 2
            CH—C                  C——CH
            8        CH=CH             1
                     9   10
```

Zu denselben Schlüssen führt die Oxydation des Phenanthrens, bei welcher zunächst Phenanthrenchinon, weiterhin Diphensäure oder Diphenyl-$o_2$-dicarbonsäure (S. 453) gebildet wird:

```
C6H4—CH              C6H4—CO              C6H4—COOH
 |    ||   ————→      |    |    ————→      |
C6H4—CH              C6H4—CO              C6H4—COOH
Phenanthren       Phenanthrenchinon       Diphensäure.
```

Da Phenanthren und Phenanthrenderivate als Abbauprodukte der wichtigen Alkaloïde *Morphin*, *Codeïn* und *Thebaïn* erhalten wurden, hat die Chemie des Phenanthrens neuerdings eingehendere Bearbeitung gefunden.

**Phenanthren** $C_{14}H_{10}$, F. 99°, Kp. 340°, farblose Krystalle, löst sich leicht in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Wasser: die Lösungen fluoresciren bläulich.

Pikrat $C_{14}H_{10}.C_6H_3O(NO_2)_3$, gelbe Nadeln, F. 144°. Ueber Gewinnung des Phenanthrens aus dem Rohanthracen s. A. **196**, 34; B. **19**, 761.

Durch Erhitzen des Phenanthrens mit HJ-Säure und Phosphor entstehen: **Phenanthrentetrahydrür** $C_{14}H_{14}$, Kp. 314°, und **Phenanthrenperhydrür** $C_{14}H_{24}$ Kp. 270—275° (B. **22**, 779).

Halogenphenanthrene: Durch Einwirkung von Chlor auf Phenanthren entstehen Substitutionsproducte; das **Octochlorphenanthren** $C_{14}H_2Cl_8$, F. 270—280°, wird durch weiteres Chloriren in $C_6Cl_6$ und $CCl_4$ gespalten. Brom in $CS_2$-Lösung addirt sich zu Phenanthrendibromid $C_{14}H_{10}Br_2$, das unter HBr-Abspaltung in 9-**Bromphenanthren** $C_{14}H_9Br$, F. 63°, übergeht, welches durch Chromsäure zu Phenanthrenchinon oxydirt wird und beim weiteren Bromiren ein **Dibromphenanthren** $C_{14}H_8Br_2$, F. 112—113°, gibt, das durch Oxydation Bromphenanthrenchinon liefert (A. **321**, 330).

Nitrophenanthrene: Beim Nitriren von Phenanthren entstehen drei Nitrophenanthrene, von denen eines als 3-**Nithrophenanthren** $C_{14}H_9[3]NO_2$, F. 170—171°, bestimmt wurde (B. **34**, 3532); nitrirt man mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Salpetersäure in Eisessig, so entsteht 9-**Nitrophenanthren**, F. 116—117°, welches auch aus einem Einwirkungsproduct von Salpetrigsäure Gas auf Phenanthren durch Behandlung mit Natriumaethylatlösung gewonnen wird (B. **36**, 2508).

Amidophenanthrene, Phenanthrylamine sind theils durch Reduction der Nitrophenanthrene, theils aus den Phenanthrolen (s. u.) durch Erhitzen mit $NH_3$-Salzen erhalten worden: **2-Amidophenanthren** $C_{14}H_9(NH_2)$ F. 85°, **3-Amidophenanthren**, F. 87°; **9-Amidophenanthren**, F. 135—136°, ist auch aus dem Azid der 9-Phenanthrencarbonsäure bereitet worden (A. **321**, 312; B. **34**, 1461; **35**, 2726). **9,10-Diamidophenanthren** $\begin{matrix} C_6H_4\text{—}\dot{C}NH_2 \\ C_6H_4\text{—}\dot{C}NH_2 \end{matrix}$, aus Phenanthrenchinondioxim durch Reduction gewonnen, gibt durch Luftoxydation Diphenanthrylazin $C_{14}H_8{:}N_2{:}C_{14}H_8$ (B. **35**, 2738).

Phenanthrensulfosäuren: Beim Sulfuriren von Phenanthren entstehen 3-, 2- und **9-Phenanthrensulfosäuren** $C_{14}H_9.SO_3H$ (3-Sulfochlorid, F. 108°, 2-Sulfosäuremethylester, F. 97°, 9-Sulfochlorid, F. 125°), deren Constitution durch Ueberführung in die Oxy- und Cyanphenanthrene bestimmt wurde (A. **321**, 251; B. **34**, 4004).

Oxyphenanthrene, Phenanthrole sind durch Kalischmelze aus den Sulfosäuren und aus den Phenanthrylaminen, ihre Aether auch aus den synthetisch gewonnenen methoxylirten Phenanthren-9-carbonsäuren durch $CO_2$-Abspaltung dargestellt worden, wodurch die Constitution der fünf möglichen und bekannten Isomeren festgelegt wurde: **1-Methoxyphenanthren** $C_{14}H_9$-[1]-$(OCH_3)$, F. 106°, **2-Phenanthrol** $C_{14}H_9[2]OH$, F. 168° (Methyläther F. 99°), **3-Phenanthrol**, F. 124° (Methyläther F. 63°), **4-Methoxyphenanthren**, F. 68°; **9-Phenanthrol**, *Phenanthron*, $\begin{matrix} C_6H_4\text{—}CH \\ C_6H_4\text{—}COH \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_4\text{—}CH_2 \\ C_6H_4\text{—}CO \end{matrix}$, F. 153°, entsteht auch durch Reduction von Phenanthrenchinon mit HJ-Säure oder aus Phenanthrenchinondichlorid $C_{14}H_8OCl_2$, es liefert mit Diazobenzolsalzen das Monohydrazon des Phenanthrenchinons. 2-, 3- und 9-Phenanthrol gleichen dem β-Naphtol (A. **321**, 276; B. **34**, 1461, 3998). Von den Amidophenanthrolen (vgl. A. **321**, 286, 295) und den Dioxyphenanthrenen sind die 9-, 10-Derivate hervorzuheben. **9,10-Amidooxyphenanthren** $C_{12}H_8<\begin{matrix} C(OH) \\ C(NH_2) \end{matrix}$, aus Phenanthrenchinonoxim, -imid oder -phenylhydrazon durch Reduction gewonnen, geht leicht in **Phenanthrenhydrochinon**, *9,10-Dioxyphenanthren*, $C_{14}H_8(OH)_2$, F. 147—148°, über, das am besten durch Reduction mit $H_2S$ in alkoholischer Lösung aus Phenanthrenchinon dargestellt wird und letzteres leicht regenerirt; ähnlich sind **Nithrophenanthrenhydrochinone** erhalten worden (B. **35**, 3117).

**3,4-Dimethoxyphenanthren**, *Dimethylmorphol* $C_{14}H_8(OCH_3)_2$, F. 44°, aus der 9-Carbonsäure (s. u.), wird auch gewonnen durch Methyliren des entsprechenden Monomethyläthers, des **Methylmorphols** $C_{14}H_8(OH)(OCH_3)$, welches ein Abbauprodukt des Alkaloïds *Codeïn* (s. d.) ist (B. **33**, 1816).

Phenanthrencarbonsäuren: Ihre Nitrile sind aus den Salzen der Sulfosäuren durch Destillation mit Ferrocyankali erhalten worden, 9-Phenanthrencarbonsäure und deren Substitutionsprodukte auch synthetisch nach Methode 4 (S. 558.) 2-, 3- und **9-Cyanphenanthren** $C_{14}H_9.CN$, F. 105°, 102° und 103°, 2-, 3- und **9-Phenanthrencarbonsäure**, F. 254°, 269° und 250° (A. **321**, 322).

1-, 2-, 3- und **4-Methoxyphenanthren-9-carbonsäure** $C_{14}H_8(OCH_3)COOH$, F. 215°, 228°, 239°, und 224° und **3,4-Dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure** $C_{14}H_7(OCH_3)_2COOH$, F. 228°, aus den entsprechenden Methoxyamido-α-phenylzimmtsäuren gewonnen, spalten bei der Destillation $CO_2$ ab unter Bildung der Methoxyphenanthrene (B. **34**, 3998). 2,3- und **3,2-Phenanthrolcarbonsäure**

$C_{14}H_8(OH).COOH$, F. 227° u. Z. und F. 303° u. Z., sind durch Salicylsäuresynthese aus 2- und 3-Phenanthrolnatrium durch Erhitzen mit $CO_2$ unter Druck erhalten worden; sie sind gelb gefärbt und gleichen der 2,3-Oxynaphtoësäure (S. 551) (B **35**, 4419).

**Phenanthrenchinon** $(C_6H_4)_2(CO)_2$, F. 198°, orangegelbe unzersetzt destillirende Nadeln, entsteht durch Einwirkung von Chromsäure auf Phenanthren in Eisessiglösung, oder Erwärmen mit Chromsäuremischung (A. **196**, 38). Es löst sich leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol, wenig in Wasser; die dunkelgrüne Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Wasser wieder gefällt. Fügt man zu der Lösung von Phenanthren in Eisessig thiotolenhaltiges Toluol und Schwefelsäure, so entsteht eine blaugrüne Färbung (s. Thiophen). In seinem Verhalten erinnert das Phenanthrenchinon sehr an das β-Naphtochinon (S. 547). Es ist geruchlos, mit $H_2O$-Dämpfen nicht flüchtig, verbindet sich mit ein und zwei Mol. Hydroxylamin und wird durch schweflige Säure reducirt.

**Phenanthrenchinonmonoxim** $C_{14}H_8O(NOH)$, goldgelbe Nadeln, F. 158°, erleidet beim Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure auf 130° Umlagerung unter Bildung von Diphenimid (S. 453) (B. **21**, 2356):

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C{:}NOH \\ \dot{C}_6H_4-\dot{C}O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ \dot{C}_6H_4-CO \end{array}\!\!>NH.$$

Das **Dioxim** bildet das Anhydrid $C_{14}H_8\!\left\langle\begin{array}{l}N\\N\end{array}\right\rangle\!O$, F. 181°, ein Furazanderivat.

Als o-Diketon verbindet sich das Phenanthrenchinon mit o-Diaminen zu Phenazinderivaten. Ueber Condensationen mit Acetessigester und Aceton siehe B. **24**, R. 630, 631. Durch Chromsäuremischung oder Kochen mit alkoholischem Kali wird Phenanthrenchinon zu Diphensäure oxydirt (s. o.), beim Glühen mit Natronkalk entstehen *Diphenylenketon* (S. 566), *Fluoren* (S. 564) und Diphenyl. Beim Kochen mit wässeriger Natronlauge wird *Diphenylenglycolsäure* (S. 567), *Fluorenalkohol* (S. 566) und *Diphenylenketon*, beim Glühen mit Zinkstaub *Phenanthren* gebildet.

Durch schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff wird es zu Phenanthrenhydrochinon (S. 560), durch HJ Säure zu Phenanthron (S. 560) reducirt; mit HJ-Säure und Phosphor in Eisessig entsteht Acetphenanthrenhydrochinon $C_{14}H_8(OH)(OCOCH_3)$, F. 78° (B. **26**, R. 585; C. 1897 II, 1072); Gemenge von Phenanthrenchinon und Aldehyden geben im Sonnenlicht Acidylphenanthrenhydrochinone (A. **249**, 137); mit Phenolen kann es zu Phenoxyphenanthrenhydrochinonen condensirt werden (C. 1900 II, 360).

Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird Phenanthrenchinon bei kurzer Einwirkung in 2- und 4-**Nitrophenanthrenchinon** $C_{14}H_7(NO_2)O_2$, F. 257° und 180°, bei energischer Behandlung in 2,7- und 4,5-**Dinitrophenanthrenchinon** $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$, F. 300—303°, und F. 228°, übergeführt. 3-**Nitrophenanthrenchinon**, F. 275°, entsteht aus 9-Bromphenanthren (S. 559) mit Salpetersäure. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhält man aus den Nitrophenanthrenchinonen Nitrodiphensäuren (S. 454); durch Reduction sind **Amidophenanthrenchinone** und aus diesen Oxyphenanthrenchinone erhalten worden

(B. **36**, 3726; A. **322**, 135); letztere entstehen auch aus den acidylirten Phenanthrolen (S. 560) durch Oxydation mit $CrO_3$: **3-Oxyphenanthrenchinon** $C_{14}H_7(OH)O_2$, alizarinähnliche Nadeln, sublimirbar; **2-Oxyphenanthrenchinon**, violettschwarze Nadeln, F. 280—283°.

**3-Phenanthrenchinonsulfosäure** $C_{14}H_7O_2(SO_3H)$ aus 3-Phenanthrensulfosäuren mit $CrO_3$ (A. **321**, 339).

Ein homologes Phenanthren ist das **Reten** oder **Methylisopropylphenanthren** $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2\begin{matrix}\diagdown \\ \end{matrix}\!CH{:}CH\!\begin{matrix}\diagup \\ \end{matrix}C_6H_4$, F. 98°, Kp. 394°, das sich im Theer zahlreicher Nadelhölzer, sowie in einigen Erdharzen findet, aus deren höchstsiedenden Fractionen es abgeschieden wird. Es entsteht durch Destillation der Abiëtinsäure (aus Colophonium S. 444) mit Schwefel (B. **36**, 4200). Pikrat, F. 123°. Durch Oxydation in Eisessig mit Chromsäure bildet es **Retenchinon** oder *Methylisopropylphenanthrenchinon* $C_{18}H_{16}O_2$, F. 197°, das sich dem Phenanthrenchinon durchaus analog verhält. Durch Einwirkung von Natronlauge bildet es **Retendiphensäure** $C_{16}H_{16}<^{COOH}_{COOH}$ und **Retenglycolsäure** $C_{16}H_{16}{:}C(OH).COOH$. Durch Oxydation mit $MnO_4K$ entsteht **Retenketon** $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2\diagdown CO \diagup C_6H_4$ (S. 566) und *Diphenylenketondicarbonsäure* (S. 567) (B. **18**, 1027, 1754; R. 558).

Durch Erhitzen von Reten mit HJ-Säure und Phosphor auf 250° entsteht **Retendodekahydrür**, *Dehydrofichtelit* $C_{18}H_{30}$, Oel, Kp. 336°, das sich auch bildet durch Einwirkung von Jod auf den Fichtelit $C_{18}H_{32}$, F. 46°, der sich neben Reten im Torf fossiler Fichten findet (B. **22**, 498, 635, 780, 3369).

Aehnliche Structur wie das Phenanthren besitzen **Chrysen** und **Picen**, welche man ebenso vom Phenylnaphtalin und Dinaphtyl ableiten kann, wie das Phenanthren vom Diphenyl:

$$\begin{matrix} C_6H_4\text{—}CH \\ | \quad \| \\ C_6H_4\text{—}CH \\ \text{Phenanthren} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_4\text{—}CH \\ | \quad \| \\ C_{10}H_6\text{—}CH \\ \text{Chrysen} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_{10}H_6\text{—}CH \\ | \quad \| \\ C_{10}H_6\text{—}CH \\ \text{Picen.} \end{matrix}$$

Die Constitution dieser Substanzen wird durch die Oxydationsproducte erschlossen. Mit Chromsäure oxydirt liefern sie zunächst, dem Phenanthrenchinon entsprechend, Chrysenchinon und Picenchinon, die sich weiter in Chrysen- und Picenketon, Chrysen und Picensäure, β-Phenylnaphtalin und β-Dinaphtyl überführen lassen:

$$\begin{matrix} C_6H_4\text{—}CO \\ | \quad | \\ C_{10}H_6\text{—}CO \\ \text{Chrysenchinon} \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_6H_4\diagdown \\ |\quad\;\; CO \\ C_{10}H_6\diagup \\ \text{Chrysenketon} \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_{10}H_6{\cdot}COOH \\ \text{Chrysensäure} \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_{10}H_7 \\ \beta\text{-Phenylnaphtalin} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_{10}H_6\text{—}CO \\ | \quad | \\ C_{10}H_6\text{—}CO \\ \text{Picenchinon} \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_{10}H_6\diagdown \\ |\quad\;\; CO \\ C_{10}H_6\diagup \\ \text{Picenketon} \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ | \\ C_{10}H_6\,CO_2H \\ \text{Picensäure} \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ | \\ C_{10}H_7 \\ \beta,\beta\text{-Dinaphtyl.} \end{matrix}$$

**Chrysen** $C_{18}H_{12}$, F. 250°, Kp. 448°, bildet in reinem Zustande silberweisse, violett fluorescirende Blättchen, in unreinem Zustande ist es gelb gefärbt, daher sein Name, von χρύσεος goldgelb. Es findet sich in den sehr hoch siedenden Antheilen des Steinkohlentheers. Synthetisch wird es aus

Phenylnaphtylaethan $C_6H_5.CH_2_CH_2C_{10}H_7$, ähnlich wie Phenanthren aus Dibenzyl (S. 558), ferner aus Cumaron und Naphtalin (S. 558) gewonnen. Es bildet sich auch in guter Ausbeute durch Erhitzen von Inden (S. 520): $2C_9H_8 = C_{18}H_{12} + 4H$ (B. **26**, 1544). Substituirte Chrysene s. B. **24**, 949. Durch Erhitzen von Chrysen mit HJ-Säure und Phosphor entstehen die Hydrüre $C_{18}H_{28}$, Kp. 360°, und $C_{18}H_{30}$, F. 115°, Kp. 353° (B. **22**, 135).

Durch Erwärmen von Chrysen in Eisessig mit Chromsäure entsteht **Chrysenchinon** $C_{18}H_{10}O_2$, rothe Nadeln, F. 235°. Beim Destilliren mit Bleioxyd geht das Chrysenchinon in Chrysenketon $C_{17}H_{10}O$ über, das sich zu Chrysenfluoren $C_6H_4_CH_2_C_{10}H_6$ (S. 565) reduciren lässt. Beim Kochen mit Permanganat gibt Chrysochinon, leichter noch das Chrysenketon: Diphtalylsäure $COOHC_6H_4CO.COC_6H_4COOH$ (S. 504). Durch Erhitzen mit Natronkalk oder Kali und $PbO_2$ bildet das Chrysenchinon Chrysensäure oder β-Phenylnaphtylcarbonsäure (S. 551), die durch $CO_2$-Abspaltung β-Phenylnaphtalin liefert (B. **26**, 1745). Durch Umlagerung des Chrysenchinonoxims $C_{16}H_{10}<\begin{matrix}C{:}NOH\\ \vdots \\ CO\end{matrix}$, F. 161°, entstehen bei 100° 2 isomere Amidosäuren $C_{16}H_{10}<\begin{matrix}COOH\\ CONH_2\end{matrix}$, F. 220° und 260°, welche beim Verseifen **Chrysodiphensäure** $\begin{matrix}C_6H_4COOH\\ \vdots\\ C_{10}H_6COOH\end{matrix}$, F. 199°, liefern (A. **311**, 257; B. **35**, 2744).

**Picen**, $C_{22}H_{14}$, F. 364°, ist der höchstschmelzende Kohlenwasserstoff und wird durch Destillation von Braunkohlenpech und Petroleumrückständen erhalten. Synthetisch ist es aus Naphtalin und Aethylenbromid mit $Al_2Cl_6$, sowie durch Ueberhitzen von αα-Naphtostilben $C_{10}H_7CH{:}CHC_{10}H_7$ (S. 553) dargestellt worden (B. **24**, R. 963; **32**, 3341). Es ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, am leichtesten in rohem Cymol. Durch HJ-Säure und Phosphor bei 250° wird es zu **Picenperhydrür** $C_{22}H_{36}$, F. 175°, reducirt. Durch Chromsäure wird das Picen zu **Picenchinon** oxydirt, das sich analog dem Chrysen einerseits in Picenketon, Picenfluorenalkohol und Picenfluoren $(C_{10}H_6)_2CH_2$, andrerseits in Picensäure oder Dinaphtylcarbonsäure und in β-Dinaphtyl überführen lässt (B. **26**, 1751).

## 4. Fluorengruppe.

Mit Phenanthren, Chrysen und Picen sind Fluoren, Chrysenfluoren und Picenfluoren genetisch verknüpft (s. oben). Wie das Phenanthren, Chrysen und Picen als sym. $o_2$-Aethenderivate des Diphenyls, Phenylnaphtyls und Dinaphtyls, so können das *Fluoren*, *Chrysenfluoren* und *Picenfluoren* als $o_2$-Methylenderivate dieser letztgenannten Kohlenwasserstoffe betrachtet und demgemäss auch als *Diphenylenmethan*, *Phenylennaphtylenmethan* und *Dinaphtylenmethan* bezeichnet werden. Sie können anderseits, gleich dem Inden, als condensirte Cyclopentenderivate (S. 526) aufgefasst werden: *Dibenzopenten*, *Benzonaphto-* und *Dinaphtopenten*. Das Fluoren steht ferner zum Diphenylenoxyd, Diphenylensulfid und Diphenylenimid oder

Carbazol (s. d.), den Dibenzoderivaten des Furfurans, Thiophens und Pyrrols, in Parallele:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{C}_6H_4 \end{matrix} > CH_2 \qquad \begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{C}_6H_4 \end{matrix} > O \qquad \begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{C}_6H_4 \end{matrix} > S \qquad \begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{C}_6H_4 \end{matrix} > NH$$

Fluoren — Diphenylenoxyd — Diphenylensulfid — Diphenylenimid.

Allgemeine Bildungsweisen: 1. Beim Leiten der Dämpfe von Diphenylmethan durch glühende Röhren entsteht Fluoren oder Diphenylenmethan, ebenso aus β-Naphtylphenylmethan Chrysofluoren:

$$CH\begin{matrix} CH{=}CH \\ CH{-}C \end{matrix}\!\!>\!CH\;\; HC\!\begin{matrix} CH{=}CH \\ CH{-}CH \end{matrix}\!\!>\!CH \;(CH_2) \longrightarrow 7CH\begin{matrix} \overset{6}{C}H{=}\overset{5}{C}H \\ CH{-}\underset{8}{C} \end{matrix}\!\!>\!C{-}C\!\begin{matrix} \overset{4}{C}H{=}\overset{3}{C}H \\ CH{-}\underset{1}{C}H \end{matrix}\!\!>\!\overset{2}{C}H \;(\underset{9}{CH_2})$$

2. o-Diphenylcarbonsäure, Phenylnaphtylcarbonsäure oder Chrysensäure und Dinaphtylcarbonsäure oder Picensäure liefern beim Erhitzen für sich oder ihrer Salze Fluoren-, Chrysen- und Picenketon, die sich leicht zu Fluoren, Chrysofluoren und Picenfluoren reduciren lassen; umgekehrt liefern die Ketone beim Schmelzen mit Kali wieder die Säuren:

$$\begin{matrix} C_6H_4.COOH \\ \dot{C}_6H_5 \end{matrix} \begin{matrix} \longrightarrow \\ \longleftarrow \end{matrix} \begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{C}_6H_4 \end{matrix} > CO.$$

3. Die Diazoverbindung des o-Amidobenzophenons gibt unter Stickstoffentwickelung Fluorenketon; ebenso entsteht aus o-Amidophenyl-α-Naphtylketon das Chrysenketon (B. **29**, 826; **31**, 1694; vgl. Bildungsweise 4 der Phenanthrene auf S. 558).

$$C_6H_4{-}N_2OH\; C_6H_5 \;(\text{über } CO) \longrightarrow C_6H_4{-}C_6H_4. \;(\text{über } CO)$$

4. Phenanthren-, Chrysen- und Picenchinon (S. 561, 563) geben durch oxydirende Agentien die Ketone der entsprechenden Fluorene:

$$\begin{matrix} C_6H_4{-}CO \\ \dot{C}_6H_4{-}\dot{C}O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{C}_6H_4 \end{matrix} > CO.$$

**Fluoren**, *Diphenylenmethan* $C_{13}H_{10}$, F. 113⁰, Kp. 295⁰, farblose, violett fluorescirende Nadeln, Pikrat, F. 81⁰, findet sich im Steinkohlentheer (Fraktion 300—305⁰); es bildet mit KOH bei 270—290⁰ ein Kaliumsalz $(C_6H_4)_2$:CHK, mittelst dessen es von den begleitenden Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden kann (B. **34**, 1659; **36**, 878). Fluoren entsteht pyrogen aus Diphenylmethan s. o.), aus Diphenylenketon (S. 566) durch Reduction mit Zinkstaub oder HJ-Säure und Phosphor bei 160⁰. Mit Chromsäure oxydirt bildet es wieder Diphenylenketon. Bei Gegenwart von Natriumalkoholat condensirt sich das Fluoren mit Benzaldehyd zu **Benzylidenfluoren**, *Phenyldiphenylenäthen* $(C_6H_4)_2$ C:$CHC_6H_5$, F. 76⁰, mit Oxalester zu **Fluorenoxalester** $(C_6H_4)_2CHCOCOOC_2H_5$, F. 75⁰ (vgl. Cyclopentadiën S. 13 und Inden S. 520; B. **33**, 852). — Durch Nitriren von Fluoren in Eisessig entsteht **2-Nitrofluoren** $NO_2$-$C_{13}H_9$, F. 153⁰, welches nach bekannten Methoden in **2-Amido-**, **Diazo-** und **Oxyfluoren** und **2-Fluorylhydrazin** überführbar ist; durch Nitriren des Acetamidofluoren werden 2,7- und 2,1-**Aminonitrofluoren**, F. 232⁰ und 206⁰ (corr.), erhalten, welche 2,7- und 2,1-**Diamidofluoren**, F. 164⁰ und 193⁰ (corr.), liefern (B. **34**, 1758; **35**, 3284).

**Retenfluoren**, *Methylisopropyldiphenylenmethan* $\begin{matrix}(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}\!>\!CH_2$ F. 97°, entsteht aus seinem Keton durch Zinkstaubdestillation. **Chrysofluoren**, *Naphtylenphenylenmethan* $C_{10}H_6\!-\!CH_2\!-\!C_6H_4$, F. 180°, aus β-Benzylnaphtalin oder aus Chrysoketon. Ein isomeres **Isochrysofluoren**, F. 76°, entsteht aus α-Benzylnaphtalin (B. **27**, 953). **Picenfluoren**, *Picylenmethan* $(C_{10}H_6)_2CH_2$, F. 306°, aus seinem Keton mit HJ-Säure bei 160—175° (A. **284**, 70). — **Methylhexahydrofluoren** $\begin{matrix}CH_3.C_6H_9\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}\!>\!CH_2$, Kp.$_{14}$ 128°, aus Benzylmethylcyclohexanol $(CH_3)C_6H_9(OH).CH_2C_6H_5$ mit $P_2O_5$ (B. **29**, 2962; A. **305**, 264).

**Diphenylenphenylmethan**, **9-Phenylfluoren** $(C_6H_4)_2CHC_6H_5$, F. 146°, entsteht aus Triphenylmethanchlorid $(C_6H_5)_3CCl$ oder Triphenylmethankalium (S. 467) beim Erhitzen, aus Fluorenalkohol, Benzol und Schwefelsäure (B. **22**, R. 660), aus Hydrofluoransäure (S. 483) durch Destillation über Natronkalk, sowie schliesslich durch Reduction von **Diphenylenphenylcarbinol** $\begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\ C_6H_5\end{matrix}$ F. 107°. Letzteres, ein Analogon des Triphenylcarbinols (S. 470) wird aus Diphenylenketon mit Phenylmagnesiumbromid erhalten, es kondensirt sich wie jenes mit Anilinchlorhydrat zu **Diphenylen-p-amido-diphenylmethan** $(C_6H_4)_2C(C_6H_5)C_6H_4NH_2$, F. 179°, mit Phenol und Schwefelsäure zu **Diphenylen-p-oxydiphenylmethan**, F. 191° (B. **37**, 73).

**Diphenylendiphenylaethan** $(C_6H_4)_2CH.CH(C_6H_5)_2$, F. 217° und **Diphenylendiphenylaethylen** $(C_6H_4)_2C{:}C(C_6H_5)_2$, F. 229°, entstehen durch Abbau des **Diphenylendiphenylbernsteinsäure-anhydrids** $\begin{matrix}(C_6H_4)_2C.CO\\ (C_6H_5)_2\dot{C}.CO\end{matrix}\!>\!O$, F. 256°, einem der Reactionsproducte, die man bei der Einwirkung von kalter conc. $SO_4H_2$ auf Benzilsäure (S. 493) erhält. Das Diphenylendiphenylaethylen wird auch durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Fluoren erhalten; es bildet farblose Krystalle, deren Lösungen stark gelb gefärbt sind. Durch gelinde Oxydation des Diphenylendiphenylaethylens mit Chromsäure entsteht ein **Diphenylendiphenylpinakolin** $(C_6H_4)_2C(C_6H_5)COC_6H_5$, F. 172°, das durch alkohol. Kali in Diphenylenphenylmethan (s. oben) und Benzoësäure gespalten wird; es entsteht auch aus Triphenylmethankalium mit Benzoylchlorid (B. **29**, 2152).

**Bidiphenylenaethan** $(C_6H_4)_2CH.CH(C_6H_4)_2$, farblose Nadeln, F. 246°, entsteht neben **Bidiphenylenaethylen**, *Bifluoren* $(C_6H_4)_2C{:}C(C_6H_4)_2$, F. 188°, durch Erhitzen von Fluoren mit Bleioxyd. Der letztere Kohlenwasserstoff wird auch beim Erhitzen von Fluoren mit Brom, Chlor oder Schwefel erhalten; er bildet schön rothe Nadeln, gibt ein farbloses Bromadditionsproduct, das in Xylollösung mit Natrium erhitzt den rothen Kohlenwasserstoff zurückbildet (B. **25**, 3140; A. **290**, 238; **291**, 1). Bezüglich der Färbung hochcondensirter Kohlenwasserstoffe ist folgende Zusammenstellung von Interesse:

| | | |
|---|---|---|
| $\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix}\!>\!C{:}C\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix}$ | $\begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}\!>\!C{:}C\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix}$ | $\begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}\!>\!C{:}C\!<\!\begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}$ |
| Tetraphenylaethylen (S. 507), farblos | Diphenylendiphenyl-aethylen, farblos, in Lösung gelb | Bidiphenylenaethylen rothe Nadeln |

vgl. auch die gelbe Färbung des Acenaphtylens (S. 554) und die rothe des

Diphenylfulvens (S. 13). Bei der Oxydation mit Chromsäure bildet das Bidiphenylenaethylen neben Fluorenon ein **Pinakolin** $\begin{matrix}(C_6H_4)_2:C_C_6H_4 \\ OC_C_6H_4\end{matrix}$ (?), F. 258⁰, das durch alkohol. Kali zu der Säure $(C_6H_4):CH_C_6H_4.C_6H_4.COOH$ gespalten wird. Dasselbe Pinakolin entsteht auch bei der Reduction von Fluorenon mit Zinkstaub und Acetylchlorid: es ist ferner wahrscheinlich identisch mit dem aus Bidiphenylenaethendibromid durch Erhitzen mit Wasser gewonnenen sog. Bidiphenylenaethenoxyd (B. **29**, 2152; A. **291**, 1).

**Fluorenalkohol** $(C_6H_4)_2CHOH$, F. 153⁰, entsteht aus dem Keton durch Natriumamalgam und aus dem Natriumsalz der Diphenylenglycolsäure beim Erhitzen auf 120⁰. Durch conc. Schwefelsäure oder $P_2O_5$ wird er intensiv blau gefärbt und bildet dann den **Fluorenaether** $[(C_6H_4)_2CH]_2O$, F. 290⁰, (vgl. Benzhydrol 457). Ebenso wie der Fluorenalkohol werden der **Reten-**, **Chrysen-** und **Picenfluorenalkohol**, F. 134⁰, 167⁰, 230⁰, gewonnen.

**Diphenylenketon,** Fluorenon $(C_6H_4)_2CO$, F. 84⁰, Kp. 341⁰ (B. **27**, R. 641), entsteht aus Diphensäure, Isodiphensäure und aus o-Diphenylcarbonsäure (S. 453, 454) durch Erhitzen mit Kalk, aus Fluoren mit Natriumbichromat und Eisessig, aus Phenanthrenchinon durch Erhitzen mit Natronkalk (A. **196**, 45; **279**, 257), ferner aus der Diazoverbindung des o-Amidobenzophenons (S. 564) durch Kochen mit Wasser; auf dieselbe Weise sind auch einige substituirte Fluorenone dargestellt worden (B. **28**, 111; **31**, 1694). Mit $MnO_4K$ oxydirt bildet es Phtalsäure, beim Schmelzen mit Kali o-Phenylbenzoësäure. Oxim $(C_6H_4)_2C:NOH$, F. 193⁰ (vgl. S. 567); Phenylhydrazon, F. 151⁰ (B. **29**, 230, R. 26).

**Retenketon** $(C_3H_7)(CH_3)C_6H_2.CO.C_6H_4$, F. 90⁰. **Chrysoketon** $C_6H_4.CO.C_{10}H_6$, F. 130⁰; über die Bildung des letzteren aus o-Amidophenyl-α-naphtylketon s. S. 564. **Picenketon** $(C_{10}H_6)_2CO$, F. 185⁰.

**1-Oxydiphenylenketon,** *Oxyfluorenon* $C_6H_3(OH).CO.C_6H_4$, F. 115⁰, entsteht aus sym. o-Diamidobenzophenon (S. 463) durch Kochen der Diazosalze mit Wasser neben Xanthon (B. **31**, 3034), sowie aus **1-Amidodiphenylenketon,** F. 110⁰, das aus Diphenylenketon-1-carbonsäureamid (s. u.) mit KOBr gewonnen wurde (C. 1902 II, 1472); das 1-Oxyfluorenon bildet gelbrothe oder dunkelrothe Alkalisalze, welche schwachen Farbstoffcharacter zeigen. Durch Schmelzen mit Aetzkali wird es in o-Phenylsalicylsäure $C_6H_5C_6H_3(OH)COOH$ (S. 452) gespalten, die durch conc. Schwefelsäure wieder zu dem Oxydiphenylenketon condensirt wird (B. **23**, 112). Das isomere **4-Oxydiphenylenketon,** F. 249⁰, entsteht auch aus dem **4-Amidodiphenylenketon** *4-Amidofluorenon,* F. 138⁰, welches aus dem Diphenylenketon-4-carbonsäureamid (s. u.) mit Brom und Kalilauge erhalten wird. Durch Schmelzen mit Kali wird das 4-Amidofluorenon in Phenanthridon (s. d.) umgelagert (B. **28**, R. 455); Phenanthridon entsteht auch durch Beckmann'sche Umlagerung aus dem Oxim des Fluorenons beim Erhitzen mit Chlorzink (B. **29**, 230):

$$\underset{\text{4-Amidofluorenon}}{C_6H_3(NH_2)_CO_C_6H_4} \rightarrow \underset{\text{Phenanthridon}}{C_6H_4_NH_CO_C_6H_4} \leftarrow \underset{\text{Fluorenonoxim.}}{C_6H_4_C(NOH)_C_6H_4}$$

**2-Amidofluorenon,** F. 163⁰, aus **2-Nitrofluorenon,** F. 222—223⁰, dem Oxydationsproduct von 2-Nitrofluoren (564), durch Reduction mit Schwefelammon, gibt mittelst der Diazosalze **2-Oxyfluorenon,** F. 210—211⁰ (B. **34**, 1764).

Carbonsäuren: **Diphenylenessigsäure**, ms-*Fluorencarbonsäure* $(C_6H_4)_2CHCO_2H$, F. 221°, wird durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor aus Diphenylenglycolsäure und aus Trichloressigester mit Benzol und $Al_2Cl_6$ erhalten (C. 1902 II, 991).

**Diphenylenglycolsäure**, ms-*Oxyfluorencarbonsäure* $(C_6H_4)_2C(OH)CO_2H$, F. 162°, entsteht beim Kochen von Phenanthrenchinon mit Natronlauge. Es findet eine ähnliche Umlagerung statt wie beim Uebergange von Benzil in Benzilsäure (S. 493) oder von β-Naphtochinonen in Oxyindencarbonsäuren (S. 522):

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO \\ \cdot \\ C_6H_5CO \end{array} \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{l} C_6H_5 \\ \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>C(OH)COOH \qquad \begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ | \quad\ \cdot \\ C_6H_4-CO \end{array} \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\!\!>C(OH)COOH$$

Durch conc. Schwefelsäure oder Erhitzen spaltet die Säure sich in $CO_2$, $H_2O$ und Fluorenaether (S. 566). Durch $CrO_3$ wird sie zu Diphenylenketon oxydirt. Analoge der Diphenylenglycolsäure sind aus Reten- und Chrysenchinon (S. 562, 563) gewonnen worden.

**Fluorenoxalsäure** $(C_6H_4)_2CH.COCOOH + H_2O$, F. 150—151°, zerfällt beim Erhitzen in CO, $CO_2$ und Fluoren; ihre Ester, welche aus Inden, Oxalester und Natrium entstehen (vgl. S. 564), geben mit Na-alkoholat und $JCH_3$ oder $JC_2H_5$ Methyl- und Aethyl-fluorenoxalester und durch Spaltung der letzteren **Methylfluoren** $(C_6H_4)_2CHCH_3$, F. 46—47°, und **Aethylfluoren** $(C_6H_4)_2CHC_2H_5$, F. 108°, $Kp._{13}$ 166° (B. **35**, 759).

**Diphenylenketoncarbonsäuren**: α- od. 1-Säure, [Formel: Diphenylenketon mit CO-Brücke und COOH], F. 191°, entsteht aus Fluoranthen (s. u.) durch Oxydation mit Chromsäure (C. 1902 II, 1472); sie bildet durch Reduction mit Natriumamalgam α-Fluorencarbonsäure $C_6H_4CH_2.C_6H_3.CO_2H$, F. 245°, die durch Destillation mit Kalk in Fluoren übergeht; durch Schmelzen mit Kali bildet die Ketonsäure Isodiphensäure (S. 454), beim Erhitzen mit Kalk Diphenylenketon. γ-, Ortho- oder 4-Säure, [Formel: Diphenylenketon mit CO-Brücke und HOCO], F. 227°, entsteht durch Erhitzen der Diphensäure (S. 453), in die sie durch Kalischmelze wieder verwandelt wird (B. **20**, 846; **22**, R. 727); ferner aus Diphensäureanhydrid mit $Al_2Cl_6$ in Benzol neben o-Benzoylfluorenon, F. 95° (C. 1902 I, 875).

**Diphenylenketondicarbonsäure** $C_6H_4.CO.C_6H_2(CO_2H)_2$ entsteht aus Retenchinon (S. 562) mit $MnO_4K$, gelbes Pulver, das sich bei 270° in $CO_2$ und eine anscheinend mit der α- und γ-Säure (s. o.) isomere sog. β-Diphenylenketoncarbonsäure zersetzt, mit Kalk destillirt Diphenyl, durch Erhitzen des Silbersalzes Diphenylenketon bildet (A. **229**, 158).

In den hochkochenden Fractionen des Steinkohlentheers finden sich ausser den bisher behandelten condensirten Kohlenwasserstoffen noch das Fluoranthen und Pyren, die beide auch im *Stubbfett* von Idria (S. 558) vorkommen.

**Fluoranthen** oder **Idryl** $C_{15}H_{10}$, F. 110°, $Kp._{60}$ 250°, Pikrat, F. 182°, wird durch Chromsäuremischung zu **Fluoranthenchinon** $C_{15}H_8O_2$, F. 188°, oxydirt, das durch weitere Oxydation unter Abspaltung von $CO_2$ 1-Diphenylenketoncarbonsäure (s. oben) liefert; das Fluoranthen und Fluoranthenchinon entsprechen daher wahrscheinlich folgenden Formeln (A. **200**, 1):

$$\begin{array}{l} C_6H_4{>}C{-} \\ \dot{C}_6H_3{-}CH{:}CH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4{>}CH{-} \\ \dot{C}_6H_3{-}CO{-}CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_4{>}CO \\ \dot{C}_6H_3{-}COOH \end{array}$$

Fluorenanthen — Fluorenanthenchinon — 1-Diphenylenketoncarbonsre.

**Pyren** $C_{16}H_{10}$, F. 148°, Kp.$_{60}$ 260°, Pikrat, F. 222°, wird durch Chromsäure in Eisessig zu **Pyrenchinon** $C_{16}H_8O_2$, durch weitere Oxydation in **Pyrensäure** $C_{12}H_6(CO)(CO_2H)_2$ übergeführt, eine Ketondicarbonsäure, die leicht Anhydrid- und Imidbildung zeigt (B. **19**, 1997), durch Destillation **Pyrenketon** $C_{12}H_8(CO)$, F. 141°, bildet. Durch Oxydation von Pyrensäure mit $MnO_4K$ entsteht 1,4,5,8-Naphtalintetracarbonsäure (S. 552), aus Pyrenketon Naphtalsäure (S. 552). Ueber die Constitution des Pyrens, als eines aus vier condensirten Benzolkernen bestehenden Ringsystems s. B. **20**, 365; A. **240**, 147.

## 5. Anthracengruppe.

Das Anthracen (ἄνθραξ, Kohle), welches neben dem isomeren Phenanthren in den hochsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers enthalten ist, bildet den Stammkörper einer grösseren Gruppe von Substanzen, zu denen vor allem die wichtigen Farbstoffe der Krappwurzel: *Alizarin*, *Purpurin* u. s. w., sowie eine Reihe anderer Pflanzenstoffe gehören. Man kann die Anthracenderivate auch als Diphenylenderivate auffassen, in denen die zwei Phenylengruppen durch zwei zu einander in Orthostellung befindliche C-Atome miteinander verbunden sind:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CH_2\\CH_2\end{array}\right\rangle C_6H_4 \underset{H}{\overset{O}{\rightleftarrows}} C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CH\\ \cdot \\CH\end{array}\right\rangle C_6H_4 \underset{H}{\overset{O}{\rightleftarrows}} C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CO\\CO\end{array}\right\rangle C_6H_4$$

Dihydroanthracen, Diphenylen-o,o-dimethylen — Anthracen — Anthrachinon, Diphenylen-o,o-diketon.

Das Dihydroanthracen geht leicht durch Erhitzen oder Oxydationsmittel unter Verlust von 2H in Anthracen über, wobei eine gegenseitige Bindung der 2-Methylenkohlenstoffe anzunehmen ist (vgl. dagegen B. **24**, R. 728).

Synthetische Bildungsweisen von Anthracenderivaten:

1. Aus Benzol, Acetylentetrabromid und $Al_2Cl_6$ entsteht Anthracen (B. **16**, 623). 2. Ebenso entsteht Anthracen aus Methylenbromid, Benzol und $Al_2Cl_6$ unter H-Abspaltung aus primär gebildetem Dihydroanthracen. 3. Ferner entsteht Dihydroanthracen und weiterhin Anthracen aus 2 Mol. Benzylchlorid mit $Al_2Cl_6$, wobei als Nebenproduct Toluol auftritt, oder mit Wasser bei 200° (Limpricht 1866), wobei als Nebenproduct Dibenzyl (S. 495) gebildet wird.

Auch aus Diphenylmethan mit $Al_2Cl_6$ entsteht Anthracen, indem wahrscheinlich zunächst eine Zerlegung des ersteren in Benzylchlorid und Benzol stattfindet; as.-Diphenylaethan (S. 491) liefert analog ms-Dimethylanthracen (B. **27**, 3238).

4. Schliesslich bildet sich Dihydroanthracen aus 2 Mol. o-Brombenzylbromid mit Natrium (B. **12**, 1965) (vgl. S. 558):

$$1.\ C_6H_6 + \begin{matrix}BrCHBr\\ Br\dot{C}HBr\end{matrix} + C_6H_6 \xrightarrow{-4HBr} C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \dot{C}H\end{matrix}>C_6H_4$$

$$2.\ C_6H_6 + \begin{matrix}BrCH_2Br\\ BrCH_2Br\end{matrix} + C_6H_6 \xrightarrow[-2H]{-4HBr} C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \dot{C}H\end{matrix}>C_6H_4$$

$$3.\ C_6H_5\diagdown_{CH_2Cl} + {}^{ClCH_2}\diagdown C_6H_5 \xrightarrow[-2H]{-2HCl} C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \dot{C}H\end{matrix}>C_6H_4$$

$$4.\ C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\ Br\end{matrix} + \begin{matrix}Br\\ BrCH_2\end{matrix}>C_6H_4 + 4Na \xrightarrow[-2H]{-4NaBr} C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \dot{C}H\end{matrix}>C_6H_4$$

5a. Anthrachinone entstehen aus Phtalsäurechlorid und Benzolen mit Zinkstaub. 5b. Aehnlich entstehen beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit 1 Mol. eines ein- oder mehrwerthigen Phenols und Schwefelsäure auf $150^0$ Oxyanthrachinone, während sich bei Ueberschuss der Phenole: Phtaleïne bilden (vgl. S. 485). 6. Aus o-Benzoylbenzoësäure beim Erhitzen mit $P_2O_5$ entsteht Anthrachinon; die substituirten Benzoylbenzoësäuren geben die substituirten Anthrachinone, ähnlich bildet sich aus Benzylbenzoësäure Anthranol (S. 572). 7. Aus Metaoxy- und Dimetadioxybenzoësäuren beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen Di- und Tetraoxyanthrachinone (S. 282):

$$5a.\quad C_6H_4<\begin{matrix}COCl\\ COCl\end{matrix} + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C_6H_4$$

$$5b.\quad C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>O + C_6H_4(OH)_2 \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C_6H_2(OH)_2$$

$$6.\quad C_6H_4<\begin{matrix}COC_6H_5\\ COOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C_6H_4$$

$$7.\ OH.C_6H_4\diagup COOH + HOOC\diagup C_6H_4OH \longrightarrow OH.C_6H_3<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C_6H_3OH.$$

Diese Bildungsweisen, sowie eine Reihe anderer, wie die des Anthrachinons aus o-Tolylphenylketon mit Bleioxyd, des Anthracens und Methylanthracens aus o-Tolylphenylketon und o-Ditolylketon mit Zinkstaub (B. **28**, R. 198), bestätigen die angenommene Symmetrie der Anthracenderivate, für welche zudem nachfolgende Thatsache beweisend ist:

Bromierte o-Benzoyl-benzoësäure aus o-Phtalsäure (S. 465) liefert Bromanthrachinon; das aus diesem gewonnene Oxyanthrachinon aber lässt sich zu o-Phtalsäure oxydiren; es tritt also sowohl beim Aufbau als beim Abbau des Molecüls o-Phtalsäure auf, welche das erste Mal mit der einen, das zweite Mal mit der anderen Hälfte des Molecüls in Beziehung steht (vgl. Constitutionsbeweis des Naphtalins (S. 527) (B. **12**, 2124):

$$Br.C_6H_3\begin{cases}[1]CO.C_6H_5\\ [2]COOH\end{cases} \longrightarrow OH.C_6H_3\begin{cases}[1]CO[1]\\ [2]CO[2]\end{cases}C_6H_4 \longrightarrow \begin{matrix}HOOC[1]\\ HOOC[2]\end{matrix}\Big\}C_6H_4.$$

Das Anthrachinon und das mit diesem genetisch verknüpfte Anthracen haben demnach symmetrische Constitution, entsprechend den Symbolen:

Anthracen  Anthrachinon.

Das Anthracen ist ein aus drei Benzolkernen condensirter Kern, von denen der mittelste eine Parabindung aufweist. Die Stellungen 1, 4, 5, 8 (α-) und 2, 3, 6, 7 (β-) sind gleichwerthig. Durch Ersetzung der zwei mittleren H-Atome entstehen 9- und 10-, γ- oder Meso-derivate; im Gegensatz dazu bezeichnet man auch die Substituenten der beiden äusseren Benzolkerne durch die Vorsilbe Benz-. Bei den meisten Umwandlungen des Anthracens werden zunächst die mittleren C-Atome angegriffen.

**Anthracen** $C_{14}H_{10}$, F. 213°, Kp. 351°, isomer mit Tolan (S. 497) und Phenanthren (S. 558), entsteht nach den S. 568 und S. 569 angeführten Methoden (vgl. auch B. **28**, R. 148). Es findet sich in grösserer Menge im Steinkohlentheer.

Man kann das käufliche Rohanthracen, das von 340° bis über 360° kocht, durch Behandlung mit flüssiger, schwefliger Säure reinigen, welche grösstenteils die Beimengungen aufnimmt (B. **26**, R. 634). Ueber weitere Reinigungsverfahren s. B. **18**, 3034; **21**, R. 75; A. **191**, 288; C. 1901 II, 517. Chemisch reines Anthracen stellt man durch Erhitzen von Anthrachinon mit Zinkstaub dar.

Das Anthracen krystallisirt in farblosen monoclinen Tafeln mit schön blauer Fluorescenz. Es ist in Alkohol und Aether schwer, leicht in heissem Benzol löslich. Mit Pikrinsäure bildet es die Verbindung $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3OH$, rothe Nadeln, F. 138°.

Setzt man eine gesättigte Lösung von Anthracen in Benzol oder besser Xylol (B. **26**, R. 547) dem Sonnenlicht aus, so scheidet sich eine dimoleculare Modification aus, das sog. **Paranthracen** $(C_{14}H_{10})_2$, das bei 244° unter Rückbildung von gew. Anthracen schmilzt; in Benzol schwer löslich ist und von Brom und Salpetersäure nicht angegriffen wird.

**Alkylirte Anthracene:** a) $C_6H_4<{CH \atop CH}>C_6H_3R$, b) $C_6H_4<{CR \atop CH}>C_6H_4$

Benz-Alkylderivate  ms- od. γ-Alkylderivate.

a) Die Benz-Monalkylanthracene können in zwei Isomeren (α- und β-) existiren.

α-**Methylanthracen** $C_6H_4(CH)_2C_6H_3[1]CH_3$, F. 200°, wird durch Zinkstaubdestillation aus 1,4-Oxymethylanthrachinon, dem Condensationsproducte von p-Kresol mit Phtalsäureanhydrid, gewonnen (B. **20**, 2068).

β-**Methylanthracen** $C_6H_4(CH)_2C_6H_3[2]CH_3$, F. 207°, ist dem Anthracen sehr ähnlich und findet sich im Rohanthracen des Steinkohlentheers. Pyrogen bildet es sich aus Ditolylmethan und -aethan; ferner durch Kochen von Benzoylxylol $C_6H_5CO.C_6H_3(CH_3)_2$, durch Reduction mit Zinkstaub aus β-Methylanthrachinon (A. **311**, 181) und aus den Pflanzenstoffen *Chrysophansäure* und

*Emodin*, welche hydroxylirte Methylanthrachinone (S. 579) sind. Durch Oxydation mit Salpetersäure bildet das Methylanthracen: Methylanthrachinon, mit Chromsäuregemisch unter gleichzeitiger Verbrennung der Methylgruppe: Anthrachinoncarbonsäure (S. 580). Im Sonnenlicht polymerisirt es sich ähnlich dem Anthracen zu Dimethyldianthracen, F. 229⁰ (C. 1899 II, 623).

Benz-**Dimethylanthracene** $C_{14}H_8(CH_3)_2$, F. 200⁰ und 225⁰, werden aus Xylylchlorid und aus Toluol und $CH_2Cl_2$ mit $Al_2Cl_6$ nach den Bildungsweisen 2. und 3. (S. 568) erhalten. Auch aus den hochkochenden Anilinölen ist ein Dimethylanthracen gewonnen worden.

b) Meso- oder γ-Alkylanthracene werden aus den alkylirten Hydranthranolen $C_6H_4<\substack{CR(OH)\\CH_2}>C_6H_4$ (S 574) durch $H_2O$-Abspaltung beim Kochen mit Alkohol, Salzsäure oder Pikrinsäure erhalten (A. **212**, 100). Sie liefern durch Oxydation Alkyloxanthranole (S. 574): γ- oder 9-**Aethyl-**, **Isobutyl-**, **Amylanthracen** schmelzen bei 60⁰, 57⁰, 59⁰.

γ- oder 9-**Phenylanthracen** $C_{14}H_9\,C_6H_5$, F. 152⁰, entsteht durch Reduction von Phenylanthranol (S. 573).

γ- oder 9,10-**Dimethylanthracen** $C_6H_4(C.CH_3)_2C_6H_4$, F. 179⁰, entsteht aus seinem Dihydrür, dem Condensationsproduct von Aethylidenchlorid und Benzol durch $Al_2Cl_6$ (S. 574) (vgl. B. **21**, 1176). 9,10-**Dibenzylanthracen** $C_6H_4(C.CH_2C_6H_5)_2C_6H_4$, F. 240⁰, entsteht durch längeres Kochen von Anthracen mit Benzylchlorid und wenig Zinkstaub in $CS_2$-Lösung (C. 1902 II, 745).

**Substituirte Anthracene:** Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Anthracen in $CS_2$-Lösung werden zuerst die mittleren CH-Gruppen substituirt unter Bildung von γ-**Mono-** und **Dihalogenanthracenen**; γ-Dibromanthracen entsteht auch aus Anthracenhydrür (S. 574) mit Brom.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen führt leicht zu Anthrachinon und nitrirten Anthrachinonen. Nitrirt man jedoch in Eisessig mit Essigsäureanhydrid-Salpetersäure bei 15—20⁰, so entsteht 9-**Nitroanthracen** $C_{14}H_9.NO_2$, gelbe Nadeln, F. 145—146⁰, unter verm. Druck destillirbar, und 9,10-**Dinitroanthracen** $C_{10}H_8(NO_2)_2$, F. 294⁰. Leichter erhält man diese Verbindungen auf indirectem Wege; beim Digeriren von Anthracen in Eisessig mit 1 Mol. Salpetersäure bei 30—35⁰ bildet sich das Acetat des **Nitrohydranthranols** $\substack{CH_3CO_2\\H}>C<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>C<\substack{NO_2\\H}$, welches mit HCl das entsprechende Chlorid, mit $N_2O_3$ das Nitrit, mit Alkohol die Aether liefert, die auch direct beim Nitriren mit Salpetersäure und den Alkoholen entstehen: das Chlorid gibt beim Behandeln mit Lauge das 9-Nitroanthracen, wird dieses mit $NO_2$ in Chloroform behandelt, so resultirt **Trinitrohydranthranol** $(NO_2)_2C<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>CH(NO_2)$, das mit Lauge 9,10-Dinitroanthracen liefert. Auf ähnlichem Wege wurde 9-**Aethyl-10-nitroanthracen** $C_{14}H_8(C_2H_5)(NO_2)$, F. 135⁰, aus Aethylanthracen dargestellt. Durch Kochen mit alkohol. Kali wird 9-Nitroanthracen über einige Zwischenproducte, welche durch Anlagerung von Kaliumalkoholat u. s. w. entstehen, in Anthrachinonoxim (S. 572) umgelagert $CH<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>C.NO_2 \rightarrow CO<\substack{C_6H_4\\C_6H_4}>C{:}NOH$.

Lässt man auf Anthracen Salpetersäure in Isobutylalkohol einwirken, so entsteht **Nitroanthron** $CO(C_6H_4)_2CH.NO_2$ (vgl. Anthron S. 573), welches durch Alkali in ein rothes Isomeres $CO(C_6H_4)_2C{:}NOOH$ (?) umgewandelt wird (A. **330**, 133).

9- oder meso-**Amidoanthracen**, *Anthramin*, F. 145—150$^0$, aus 9-Nitroanthracen mit $SnCl_2$ und Salzsäure; Dinitroanthracen lässt sich nicht zu Diamidoanthracen reduciren. Das 9-Anthramin ist ferner, wie auch das β- oder **2-Anthramin**, F. 237$^0$, aus den entsprechenden Oxyanthracenen durch Erhitzen mit $NH_3$ gewonnen worden.

Anthracensulfosäuren bilden sich aus Anthracen mit Schwefelsäure und durch Reduction von Anthrachinonsulfosäuren (S. 576). **1-Anthracensulfosäure** s. B. **37**, 70. Durch vorsichtige Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure liefert Anthracen: **2-Anthracenmonosulfosäure** $C_{14}H_9.SO_3H$, Chlorid, F. 122$^0$ (B. **28**, 2258); durch conc. Schwefelsäure entstehen α- und **β-Anthracendisulfosäuren**, die durch Schmelzen mit Kali Dioxyanthracene bilden.

Oxyanthracene: 1. $C_6H_4<\frac{CH}{\dot{C}H}>C_6H_3OH$. 2. $C_6H_4<\frac{COH}{\dot{C}H—}>C_6H_4$.

1. 1- und **2-Monoxyanthracen**, α- und **β-Anthrol** zeigen ein den Phenolen oder Naphtolen ähnliches Verhalten. α-Anthrol aus 1-Anthracenmonosulfosäure durch Kalischmelze, gelbliche Blätter, F. 152$^0$ (B. **37**, 71). β-Anthrol, Zersp. 200$^0$, aus β-Anthracensulfosäure und aus β-Oxyanthrachinon erhalten, bildet mit salpetriger Säure: **α-Nitroso-β-anthrol** $C_6H_4(CH)_2C_6H_2(OH)(NO)$, das durch Reduction **α-Amido-β-anthrol** liefert; letzteres wird durch Oxydation in das mit dem gewöhnlichen Anthrachinon isomere β- oder **1,2-Anthrachinon** $C_6H_4<\frac{CH_C_CO_CO}{\dot{C}H_\ddot{C}_CH=\dot{C}H}$, F. 180$^0$ u. Z., übergeführt, das dem β-Naphtochinon entspricht und durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig **1,2-Anthrahydrochinon** $C_6H_4(CH)_2C_6H_2(OH)_2$, F. 131$^0$ u. Z., gibt (B. **36**, 4020). Die Anthrole können erst nach Acetylirung der OH-Gruppe durch $CrO_3$ zu Oxyanthrachinonen oxydirt werden (vgl. Oxydation der Phenole S. 170); das 1,2-Anthrahydrochinon liefert auf diesem Wege Alizarin (S. 577).

Benz-**Dioxyanthracene**: 2 Isomere von der Formel $OH.C_6H_3:(CH)_2:C_6H_3OH$, das **Chrysazol** und **Rufol** entstehen aus der α- und β- Anthracendisulfosäure und geben durch Oxydation und Verseifung ihrer Acetylverbindungen die entsprechenden Dioxyanthrachinone: *Chrysazin* und *Anthrarufin* (S. 579).

2. ms-**Oxyanthracen**, *Anthranol*, F. 165$^0$ u. Zers., entsteht synthetisch aus o-Benzylbenzoësäure $C_6H_4<\frac{CH_2C_6H_5}{COOH}$ (S. 465) mit conc. Schwefelsäure bei 90$^0$ (B. **27**, 2789) und wird durch Reduction von Anthrachinon mit Zink und Essigsäure neben dem Dianthryl $(C_{14}H_9)_2$ gewonnen (B. **20**, 1854). Es oxydirt sich leicht zu Oxanthranol und weiter zu Anthrachinon; mit HCl-Hydroxylamin bildet es Anthrachinonoxim (vgl. B. **20**, 613). Weitere Derivate des Anthranols s. B. **21**, 1176; **28**, R. 772. Durch Luftoxydation wird Anthranol in Benzollösung in ein Dianthranol $(C_{14}H_9O)_2$ umgewandelt (B. **34**, 222). **Oxyanthranol** $C_6H_4<\frac{C(OH)}{\dot{C}H\ —}>C_6H_3(OH)$, F. 221$^0$, wird aus Oxydiphenylmethan-o-carbonsäure (B. **31**, 2793) dargestellt. **Dimethylamidoanthranol** $C_{14}H_{10}O[N(CH_3)_2]$, F. 80—85$^0$, aus o-Dimethylamidobenzylbenzoësäure mit $SO_4H_2$ gewonnen (A. **307**, 313).

Ein **Dioxyanthranol** $C_6H_4<\frac{C(OH)}{\dot{C}H\ —}>C_6H_2(OH)_2$, das sog. **Anthrarobin** wird durch Reduction von Alizarin mit Zinkstaub und Ammoniak erhalten; es wird therapeutisch gegen Hautkrankheiten angewandt. — Einige isomere Dioxy-

anthranole wurden durch Reduction von Chinizarin, Anthrarufin, Hystazarin und Chrysazin (S. 579) durch Reduction mit HJ-Säure gewonnen (B. **35**, 2923, 2930; **36**, 2938).

ms-**Phenylanthranol** $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\ \dot{C}(C_6H_5)\end{matrix}>C_6H_4$, F. 141—144°, entsteht aus Triphenylmethan-o-carbonsäure mit Schwefelsäure (vgl. S. 483); es liefert durch Oxydation Phenyloxanthranol, durch Reduction Phenylanthracen. Aus substituirten Triphenylmethancarbonsäuren wurden substituirte Phenylanthranole gewonnen (C. 1898 I, 209). Ihrer Herkunft gemäss wurden die hydroxylirten Phenylanthranole, wie **Dioxyphenylanthranol** $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4OH)\\ \dot{C}(OH)\end{matrix}>C_6H_3OH$, als Phtalidine bezeichnet, da sie aus den Phtalinen, den Reductionsproducten der Phtaleïne oder Diphenolphtalide (S. 485) entstehen. Durch Oxydation werden die Phtalidine in Phtalideïne, Oxyphenyloxanthranole (S. 574) übergeführt.

Ein Abkömmling des mit Anthranol isomeren Anthrons $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ CO\end{matrix}>C_6H_4$ ist das **Diphenylanthron** $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)_2\\ CO\end{matrix}>C_6H_4$, F. 192°, welches aus unsymmetr. Phtalylentetrachlorid (S. 305) durch Condensation mit Benzol sowie aus Phenyloxanthranol mit Benzol und Schwefelsäure entsteht (B. **28**, R. 772). Gemischte Diarylanthrone erhält man entweder aus Phenyloxanthranol, Benzolhomologen und $SO_4H_2$, oder mit Benzolderivaten und $Al_2Cl_6$ aus **Phenyloxanthranylchlorid** $CO<\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_5\\ Cl\end{matrix}$, F. 164°; letzteres entsteht aus Diphenylphtalid (S. 484) beim Erhitzen mit $PCl_5$ auf 140° (C. 1898 I, 209; 1899 II, 204). —ms-**Dichloranthron** $CO(C_6H_4)_2CCl_2$, F. 133°, aus o-Tolylphenylketon durch Erhitzen mit Chlor auf 120°, sowie aus Anthranol und Chlor erhalten, gibt mit Dimethylanilin und $Al_2Cl_6$ **Tetramethyldiamidodiphenylanthron** $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C(C_6H_4)_2CO$, gelbe Nadeln, F. 278° (C. 1903 I, 837).

Vom Anthron kann man ferner die Gruppe der Anthracumarine ableiten, welche durch Condensation von Zimmtsäuren und Oxybenzoësäuren mittelst Schwefelsäure entstehen: **Anthracumarin** $\begin{matrix}C_6H_4-C=CH\\ \dot{C}O-C_6H_3-O\end{matrix}>CO$, F. 260°, aus m-Oxybenzoësäure und Zimmtsäure, **Dioxyanthracumarin,** *Styrogallol* aus Gallussäure und Zimmtsäure (B. **20**, 2588, 3143; C. 1899 II, 967). Vgl. auch das aus Benzoïn und Gallussäure entstehende **Benzoïngelb** $\begin{matrix}C_6H_4-C=CC_6H_5\\ \dot{C}O-\dot{C}_6H(OH)_2\cdot\dot{O}\end{matrix}$ (?) (B. **31**, 2975).

ms-**Dioxyanthracen,** *Anthrahydrochinon* $C_6H_4(C.OH)_2C_6H_4$ entsteht durch Reduction von Anthrachinon mit Zinkstaub und Kalilauge und oxydirt sich schon an der Luft wieder zu Anthrachinon (vgl. Oxanthranol).

Anthracencarbonsäuren: α- und β-**Anthracencarbonsäure** $C_6H_4(CH)_2C_6H_3COOH$, F. 260° und 280°, entstehen aus ihren Nitrilen, die aus den Anthracensulfosäuren mit CNK gewonnen werden, die β-Säure auch durch Reduction der β-Anthrachinoncarbonsäure (S. 580). ms-**Anthracencarbonsäure,** F. 206° u. Zers., entsteht aus ihrem Chlorid, das durch Erhitzen von Anthracen mit $COCl_2$ auf 200° erhalten wird (B. **2**, 678); sie gibt durch Oxydation Anthrachinon.

ms-**Benzoylanthracen,** *Anthraphenon* $C_{14}H_9.COC_6H_5$, F. 148°, erhält man aus Anthracen, Benzoylchlorid und Zinkstaub oder Aliminiumchlorid, im

letzteren Falle wurden daneben 2 Isomere, F. 75° und 203°, gewonnen (B. **33**, 816; **34**, 2766).

**Hydroanthracene.** Durch Reduction von Anthracen mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht Dihydroanthracen, das auch nach verschiedenen Methoden (S. 568) synthetisch gewonnen wird; durch Reduction mit HJ-Säure entstehen Anthracenhexa- und -perhydrür $C_{14}H_{16}$ und $C_{14}H_{24}$, F. 63° und 88°, Kp. 290° und 270° (B. **21**, 2510).

ms-Alkylderivate des Anthracendihydrürs bilden sich durch Reduction der Alkyloxanthranole (s. u.), ms-Dialkylderivate synthetisch aus Alkylidenchloriden, Benzol und $Al_2Cl_6$: ms-**Dimethylanthracenhydrür** $C_6H_4(CH.CH_3)_2C_6H_4$, F. 181°, gibt durch Oxydation Anthrachinon (A. **235**, 305 u. f.), ähnlich wie as-Diphenylaethan Benzophenon liefert. ms-**Diphenylanthracenhydrür**, F. 153°, aus Benzalchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid neben Triphenylmethan (Am. Ch. J. **18**, 556).

Zu den Abkömmlingen des Dihydroanthracens ist das Anthrachinon oder Diketodihydroanthracen zu rechnen; es gehören ferner dahin die Abkömmlinge des Anthrons (s. oben), sowie:

**Hydroanthranol** und **Oxanthranol**, welche durch Reduction von Anthrachinon mit Zinkstaub erhalten werden, und durch Behandlung mit Alkali und Alkylhaloïden Alkylverbindungen bilden:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CR(OH)\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4;$$

Hydranthranol Alkylhydranthranole

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)\\CO\end{matrix}>C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CR(OH)\\CO\end{matrix}>C_6H_4$$

Oxanthranol Alkyloxanthranole.

(desmotrop mit Anthrahydrochinon S. 573)

Die Alkylhydranthranole spalten beim Kochen mit Salzsäure $H_2O$ ab unter Bildung von $\gamma$-Alkylanthracenen, die auch aus den Alkyloxanthranolen durch Reduction mit Zinkstaub entstehen, HJ-Säure, reducirt zu Alkyldihydroanthracenen (B. **18**, 2150; **24**, R. 768; A. **212**, 67). ms-**Triphenylhydranthranol** $(C_6H_5)_2C(C_6H_4)_2C(OH)C_6H_5$, F. 200°, aus Diphenylanthron (s. o.) mit $C_6H_5MgBr$, gibt durch Reduction **Triphenylhydranthracen** $(C_6H_5)_2C(C_6H_4)_2CHC_6H_5$, F. 220°; letzteres entsteht auch aus dem Condensationsproducte des Triphenylmethan-o-carbonsäureesters (S. 483) mit $C_6H_5MgBr$ durch Behandlung mit $SO_4H_2$ (C. 1904 II, 530).

**Phenyloxanthranol** entsteht durch Oxydation von Phenylanthranol (S. 573); ähnlich sind eine Reihe weiterer ms-Aryl- und auch ms-Alkylanthracene zu den entsprechenden Oxanthranolen oxydirt worden. So entsteht das **Tetramethyldiamidophenyloxanthranol** $\begin{matrix}HO\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3N(CH_3)_2\end{matrix}>CO$, F. 213°, aus dem Condensationsproducte von Tetramethyldiamidodiphenylmethan-o-carbonsäure. Es vereinigt sich mit Dimethylanilin und $POCl_3$ zu dem Farbstoff **Phtalgrün**, dem Chlorid der Base $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)[C_6H_4N(CH_3)_2]\\C(OH)[C_6H_4N(CH_3)_2]\end{matrix}>C_6H_3N(CH_3)_2$ (vgl. S. 484) (C. **1903** II, 1180), deren Grundsubstanz: das **Diphenyldioxyanthracenhydrür** $C_6H_4[C(OH)C_6H_5]_2C_6H_4$ F. 242°, ist. Letztere entsteht aus Anthrachinon mit Phenylmagnesiumbromid (C. **1904** I, 814).

**Anthrachinon,** *Diphenylendiketon* $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$, F. 285°, Kp. 382°, bildet gelbe, sublimirende Nadeln. Ausser nach den synthetischen Methoden (S. 568) entsteht es sehr leicht durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäuremischung (technische Darstellung A. Suppl. 7, 285), ferner von Anthrahydrür, ms-Dichlor-, Dibrom-, Dinitro- und Dimethylanthracen. Es ist im Unterschied zu dem isomeren Phenanthrenchinon (S. 561) sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Mit Hydroxylamin verbindet es sich zu Anthrachinonoxim, das über 200° sublimirt und auch aus 9-Nitroanthracen (S. 571) durch Kochen mit methylalkoholischem Kali erhalten wird. Unähnlich den wahren Chinonen wird Anthrachinon durch $SO_2$ nicht reducirt.

Mit HJ-Säure auf 150° oder mit Zinkstaub und $NH_3$ erhitzt bildet es wieder Anthracen; durch Anwendung verschiedener Reductionsmittel werden verschiedene Zwischenstufen dieser Reaction erhalten:

$$C_6H_4{<}{\begin{matrix}CH(OH)\\CO\end{matrix}}{>}C_6H_4 \text{ bez. } C_6H_4{<}{\begin{matrix}C(OH)\\ \dot{C}(OH)\end{matrix}}{>}C_6H_4,$$

Oxanthranol — Anthrahydrochinon

$$C_6H_4{<}{\begin{matrix}C(OH)\\ \dot{C}H\end{matrix}}{>}C_6H_4, \qquad C_6H_4{<}{\begin{matrix}CH(OH)\\CH_2\end{matrix}}{>}C_6H_4$$

Anthranol — Hydranthranol

Beim Digeriren mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht Anthrahydrochinon, dessen rothe Lösung in Alkali beim Schütteln mit Luft Anthrachinon regenerirt (*Qualitativer Nachweis von Anthrachinon*).

Durch Erhitzen mit Kalihydrat auf 250° wird Anthrachinon in 2 Mol. Benzoësäure gespalten, durch Erhitzen mit Natronkalk bildet es Benzol neben Diphenyl.

**Homologe Anthrachinone** werden theils synthetisch, theils durch geeignete Oxydation der Benz-Alkylanthracene gewonnen; 1- und 2-**Methylanthrachinon** $C_6H_4(CO)_2C_6H_3.CH_3$, F. 167° und 177°; 2-Methylanthrachinon findet sich auch im rohen Anthrachinon, und wird synthetisch aus p-Toluyl-o-benzoësäure mit $SO_4H_2$ gewonnen (A. **311**, 180).

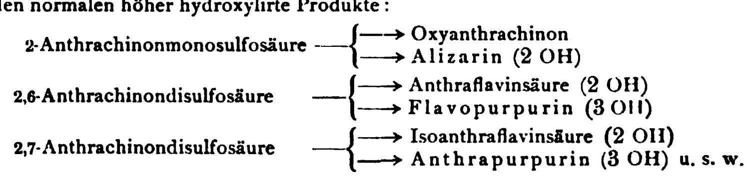
**Substituirte Anthrachinone:** Halogenanthrachinone sind 1. durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf Anthrachinon, 2. aus Chlor- und Bromanthracenen durch Oxydation, 3. aus Amidoanthrachinonen mittelst deren Diazoniumsalzen (B. **37**, 59), 4. durch Synthese aus Halogenbenzophenon-o-carbonsäuren dargestellt worden: 1-**Chlor-** und **Bromanthrachinon,** F. 204° und F. 188°, 2-**Chlor-, Brom-** und **Jodanthrachinon,** F. 209°, F. 205°, F. 176°; aus 2-Bromanthrachinon sowie aus den **Dibromanthrachinonen** entsteht durch Kalischmelze Alizarin (S. 577).

Nitroanthrachinone: Aus Anthracen oder Anthrachinon durch Erhitzen mit Salpetersäure entsteht neben 1-**Nitroanthrachinon,** F. 230°, hauptsächlich 1,5-**Dinitroanthrachinon.** 2-**Nitroanthrachinon,** F. 185°, ist aus 2-Amidoanthrachinon durch Umsetzung des Diazoniumsalzes mit Kalium-Kupfernitrit erhalten worden (vgl. β-Nitronaphtalin S. 534 und B. **37**, 63). Durch gemässigte

alkalische Reduction der Nitroanthrachinone erhält man relativ beständige β-**Hydroxylaminoanthrachinone** $C_{14}H_7O_2(NHOH)$, $C_{14}H_6O_2(NHOH)_2$, welche durch Umlagerung mittelst Säuren **Aminooxyanthrachinone** liefern (vgl. S. 71) (B. **35**, 666).

A m i n o a n t h r a c h i n o n e entstehen 1. durch Reduction der Nitroanthrachinone; ferner aber lassen sich 2. Nitro-, Halogen-, Sulfoxyl- und Oxy-Gruppen vorzüglich in α- oder 1-Stellung im Antrhachinon beim Erhitzen mit Ammoniak und besonders mit Anilinen durch die $NH_2$- bez. NHAr-Gruppe ersetzen (C. 1901 II, 1379; 1902 II, 368. 3. Synthetisch aus Aminobenzoyl-o-benzoësäuren durch Condensation (C. 1904 I, 328): 1- und 2-**Aminoanthrachinon**, rothe Nadeln, F. 242° und 302°, das 2-Aminoanthrachinon wird durch Kalischmelze bei 200—300° in den interessanten und werthvollen blauen Küpenfarbstoff *Indanthren* $C_{14}H_6O_2{<}^{NH}_{NH}{>}C_{14}H_6O_2$ (vgl. p-Diazine) umgewandelt. 1-**Anilinoanthrachinon** wird durch Erhitzen mit Phosphorsäure zu einem *Acridin*derivat $\begin{matrix} C_6H_4.C & \!\!=\!\!= & C_6H_4 \\ CO - C_6H_3.N & & \end{matrix}$ anhydrisirt (C. 1902 II, 368); D i a z o- und A z o-derivate des 2-Amidoanthrachinons (vgl. auch C. 1904 I, 289). 1,4-**Diaminoanthrachinon** s. C. 1902 II, 1232. Die Sulfosäuren der Aminoanthrachinone sind zum Theil technisch werthvolle Farbstoffe (vgl. auch B. **34**, 2344).

A n t h r a c h i n o n s u l f o s ä u r e n: Durch Erhitzen von Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure entsteht neben wenig 1-**Anthrachinonsulfosäure** hauptsächlich 2-**A.-sulfosäure** und bei weiterem Sulfiren 2,6- und 2,7-**A.-disulfosäure**, Setzt man dem Sulfirungsgemisch etwas fein vertheiltes Quecksilbersalz zu, so bewirkt letzteres die hauptsächliche Bildung von 1-A.-monosulfosäure und weiterhin von 1,5- und 1,8-**Disulfosäure**, Sulfogruppen in 1- (oder α-) Stellung werden beim Erhitzen mit $NH_3$ oder Aminen leicht durch $NH_2$- oder NHR-Gruppen, mit methylalkohol. Kali oder Kaliumphenolat durch $CH_3O$- oder $C_6H_5O$-Gruppen, beim Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck durch HO-Gruppen ersetzt (B. **36**, 4194; **37**, 66, 331, 646) Beim Verschmelzen mit Kali liefern besonders die Säuren, welche die Sulfogruppen in 2-Stellung enthalten, neben den normalen höher hydroxylirte Produkte:




**Oxyanthrachinone.** Oxyanthrachinone entstehen 1. aus Brom und Chloranthrachinonen oder Anthrachinonsulfosäuren durch Schmelzen mit Kali, wodurch zunächst die substituirenden Gruppen durch OH ersetzt werden; bei höherer Temperatur findet meist noch Oxydation unter weiterem Eintritt von Hydroxylgruppen statt: aus Anthrachinonmonosulfosäuren entstehen Mono- und Dioxyanthrachinon, ebenso beim Schmelzen der Oxyanthrachinone mit Kali (B. **11**, 1613). 2. Synthetisch entstehen Oxyanthrachinone aus Phtalsäureanhydrid und Phenolen, aus m-Oxybenzoë-

säuren (vgl. S. 569) beim Erhitzen mit Schwefelsäure, sowie aus Oxybenzoyl-o-benzoësäuren.

Die Hydroxylirung des Anthrachinons und der Oxyanthrachinone kann auch durch Persulfate in schwefelsaurer Lösung bewirkt werden, wobei je nach den Bedingungen eine oder mehrere Hydroxylgruppen in das Anthrachinonmolecül eintreten (B. **29**, R. 988).

Durch längeres Schmelzen mit Kali werden die Oxyanthrachinone, ähnlich wie Anthrachinon zu Benzoësäure, zu Oxybenzoësäuren gespalten, eine Reaction, die zu Constitutionsbestimmungen verwendet werden kann (B. **12**, 1293; A. **280**, 1).

Durch Erhitzen mit Zinkstaub werden die Oxyanthrachinone zu Anthracen reducirt; durch Erhitzen mit Zinnchlorür und Natronlauge können einzelne Hydroxyle reducirt werden (A. **183**, 216). Beim Erhitzen mit Ammoniakwasser auf 150—200° werden einzelne OH-Gruppen durch Amingruppen ersetzt.

a. Monoxyanthrachinone $C_{14}H_7O_2(OH)$, 1- oder **Erythro-oxyanthrachinon**, F. 190°, 2- oder **β-Oxyanthrachinon**, F. 323°, entstehen nebeneinander aus Phenol und Phtalsäureanhydrid, sowie aus m-Oxybenzoyl-o-benzoësäure (C. 1904 I, 329). Erythoxyanthrachinon entsteht aus 1-Anthrachinonsulfosäure beim Erhitzen mit Kalkmilch (B. **37**, 69), die 2-Verbindung aus 2-Brom- oder Sulfoanthrachinon; durch Schmelzen mit Kali geben beide Isomeren: *Alizarin*.

b. Dioxyanthrachinone: Von den Di- und Polyoxyanthrachinonen sind diejenigen besonders ausgezeichnet, welche 2 Hydroxylgruppen in der 1,2-Stellung (S. 570) enthalten, indem sie sich mit Metalloxyden zu unlöslichen, sehr beständigen, auf der Faser haftenden *Lacken* vereinigen, deren Färbung je nach der Natur der Metalle verschieden ist; sie sind daher sehr werthvolle Beizenfarbstoffe (B. **21**, 435, 1164) (vgl. das ähnliche Verhalten der Dioxybenzophenone S. 464, des *Naphtazarins* S. 546 u. a.; Theoretisches: B. **26**, 1574; **35**, 1490). Der wichtigste dieser Farbstoffe ist das 1,2-Dioxyanthrachinon oder Alizarin.

Von den zehn möglichen isomeren Dioxyanthrachinonen sind neun bekannt.

**Alizarin**, 1,2-*Dioxyanthrachinon* $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, F. 290°, bei höherer Temperatur in orangerothen Nadeln sublimirend, ist der Hauptbestandtheil des Farbstoffs der Krappwurzel von *Rubia tinctorum*, in welcher es in Form eines Glycosids, der Ruberythrinsäure, identisch mit dem Morindin aus *Morinda citrifolia*, enthalten ist.

Die Ruberythrinsäure zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren und Alkalien, oder durch Einwirkung eines in der Krappwurzel enthaltenen Ferments in Alizarin und Glucose:

Ruberythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_6O_2(OH)_2$ Alizarin.

Durch derartige Zersetzungen aus Krappwurzel erhaltene Alizarinpräparate (Garancine u. s. w.), benützte man früher in der Färberei. Jetzt sind sie fast ganz durch das reine synthetische Alizarin verdrängt.

1868 gelang es Graebe und Liebermann, nachdem sie vorher die Bildung von Anthracen beim Glühen von natürlichem Alizarin mit Zinkstaub beobachtet hatten, aus Dibromanthrachinon mit Kalilauge künstliches Alizarin darzustellen. Aehnlich entsteht Alizarin aus Dichlor- und aus Monobromanthrachinon, aus beiden Oxyanthrachinonen, sowie aus Anthrachinonsulfosäure durch Schmelzen mit Kali.

Zur technischen Darstellung benützt man das aus gereinigtem (50pct.) Anthracen gewonnene Anthrachinon; dasselbe wird mittelst rauchender Schwefelsäure in 2-Anthrachinonmonosulfosäure übergeführt, und diese durch mehrtägige Druckschmelze mit Natronhydrat bei 180—200$^0$ unter Zusatz von Kaliumchlorat, als Oxydationsmittel, in Alizarinnatrium übergeführt, welches mit Salzsäure zerlegt und in einer 10—20 pct. Paste in den Handel gebracht wird.

Ferner entsteht das Alizarin durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Brenzcatechin und Schwefelsäure neben dem isomeren Hystazarin (s. u.).

Das Alizarin löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser. In Alkalien löst es sich mit purpurrother Farbe; Kalk- und Barytwasser fällen aus diesen Lösungen die entsprechenden Salze als *blaue* Niederschläge; durch Alaun- und Zinnsalze werden die Lösungen *roth*, durch Eisenoxydsalze *schwarzviolett*, durch Chromsalze *violettbraun* gefällt (Krapplacke s. S. 577).

In der Baumwollfärberei und -druckerei benutzt man gewöhnlich den schön rothen Thonerdelack und den fast schwarzen Eisenlack; für Wolle findet neben dem Thonerdelack der Chromlack Anwendung. Die mit Thonerde u. s. w. gebeizten Stoffe werden mit in Wasser suspendirtem Alizarin erhitzt, wobei sich Alizarinaluminat u. s. w. auf der Faser fixirt. Bei der *Türkischrothfärberei* werden die Gewebe mit Oel und Alaun gebeizt; die Thonerde verbindet sich dann sowohl mit der Oelsäure als mit dem Alizarin.

Durch längeres Schmelzen mit Kali wird Alizarin in Benzoësäure und Protocatechusäure zerlegt.

**β-Nitroalizarin,** *Alizarinorange* $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2[3]NO_2$, orangerothe Blättchen, F. 244$^0$, entsteht aus Alizarin durch Nitriren in eisessigsaurer Lösung oder durch Einwirkung von $NO_2$-Dämpfen. Wird technisch bereitet; Thonerdelack: *orange*. Durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure (siehe Skraup'sche Chinolinsynthese) entsteht das sog. *Alizarinblau*, ein Derivat des Anthrachinolins (B. **18**, 447). Das durch Reduction des β-Nitroalizarins entstehende **Amidoalizarin** bildet mit Essigsäureanhydrid eine *Anhydrobase*, enthält daher die $NH_2$-Gruppe in o-Stellung zu einer OH-Gruppe (B. **18**, 1666; **35**, 906). Das isomere **α-Nitroalizarin** $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2[4]NO_2$, F. 195$^0$, entsteht durch Nitriren von Diacetylalizarin (vgl. B. **24**, 1610).

**Alizarinamid** $C_{14}H_6O_2(OH)NH_2$, F. 225$^0$, wird durch Erhitzen von Alizarin mit Ammoniakwasser auf 200$^0$ erhalten.

**Amidooxyanthrachinone** können ferner auch aus den durch Reduction von Nitroanthrachinonen entstehenden Hydroxylamidoanthrachinonen durch

Umlagerung mittelst Schwefelsäure (vgl. S. 72) gewonnen werden (B. **29**, 2934; **35**, 666). **Bromalizarin** s. B. **33**, 1664.

Von den mit Alizarin isomeren Dioxyanthrachinonen enthalten noch drei die OH-Gruppen in einem Benzolkern (*isonuclear*):

(1,3-)**Purpuroxanthin** aus Phtalsäureanhydrid und Resorcin, (1,4-)**Chinizarin,** aus Hydrochinon, (2,3-)**Hystazarin,** aus Brenzcatechin (B. **28**, 116); besser werden sie aus ihren Aethern gewonnen, die durch Condensation der entsprechenden Dioxybenzolaether mit Phtalsäureanhydrid und $Al_2Cl_6$ entstehen. Hystazarin wird bei längerem Erhitzen mit conc. Schwefelsäure zum Theil in Alizarin umgelagert (B. **35**, 1778); Derivate des Hystazarins s. B. **36**, 2936.

Durch Erhitzen von m-Oxybenzoësäure entstehen folgende *heteronuclearen* Dioxyanthrachinone:

(1,5-)**Anthrarufin,** (1,7-)**Metadioxyanthrachinon,** (2,6-)**Anthraflavinsäure.** Die **Isoanthraflavinsäure** entsteht aus 2,7-Anthrachinonsulfosäure. Ein weiteres Isomeres ist das **Chrysazin** (Derivate s. B. **36**, 2941), das aus seiner Tetranitroverbindung, der sog. **Chrysaminsäure** $C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2O_2$, durch Reduction und Eliminirung der Amidgruppen erhalten wird. Die Chrysaminsäure wird durch Erwärmen von Aloë (S. 585) mit conc. $SO_4H_2$ gewonnen. Ueber die Spectra der Dioxyanthrachinone s. B. **19**, 2327.

Homologe Dioxyanthrachinone: **Dioxymethylanthrachinon** $C_{14}H_5(CH_3)O_2(OH)_2$ ist die **Chrysophan-** oder **Rheïnsäure,** F. 187° (A. **284**, 193), die sich in den Sennesblättern von *Cassia*arten und in der Rhabarberwurzel von *Rheum*arten neben Methylchrysophansäure findet (A. **309**, 32). Ein Reductionsproduct der Chrysophansäure ist das **Chrysarobin** $C_{15}H_{12}O_3$, *Dioxymethylanthranol* (?), das im *Goa-* und *Ararobapulver*, einer Ausscheidung farbiger brasilianischer Hölzer, enthalten ist; es oxydirt sich leicht an der Luft und im Organismus wieder zu Chrysophansäure und dient officinell als Vesicans (B. **21**, 447). Durch Zinkstaub wird die Chrysophansäure zu Methylanthracen reducirt. Isomer mit Chrysophansäure ist das sog. **Methylalizarin,** F. 251°, das aus Methylanthrachinonsulfosäure gewonnen wird und sich dem Alizarin sehr ähnlich verhält. Durch Condensation von 1,3,5-Dioxybenzoësäure mit o- und m-Toluylsäure wurden verschiedene **Methylpurpuroxanthine** erhalten. (B. **29**, R. 141). Durch Condensation von 5-Methylphtalsäure mit Brenzcatechin wurde neben einem Methylalizarin, F. 216°, hauptsächlich ein **Methylhystazarin** $(OH)_2[6,7]C_6H_2(CO)_2C_6H_3[2]CH_3$ erhalten (B. **33**, 1629). **Dimethylanthrarufin** $(CH_3)(OH)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)(OH)$ entsteht aus sym. Oxytoluylsäure mit Schwefelsäure (B. **22**, 3273).

c. Trioxyanthrachinone: Sie bilden sich aus Anthrachinondisulfosäuren (S. 576), sowie aus Dioxyanthrachinonen durch schmelzendes Kali oder andere Oxydationsmittel.

**Purpurin** $C_6H_4(CO)_2C_6H[1,2,4](OH)_3+H_2O$, F. 253° (wasserfrei), sublimirbar, findet sich neben Alizarin in der Krappwurzel. Es entsteht aus Alizarin und Chinizarin beim Erhitzen mit $MnO_2$ und Schwefelsäure auf 150°, ferner aus Tribromanthrachinon u. a. m. Purpurin löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien mit rein rother Farbe. Kalk- und Barytwasser fällen purpurrothe Niederschläge. Auf Thonerdebeize erzeugt es schönes Scharlachroth.

Durch Erhitzen von Purpurin mit wässerigem Ammoniak auf 150° entsteht **Purpurinamid** $C_{14}H_5O_2(NH_2)(OH)_2$.

Isomer mit Purpurin sind **Anthragallol** (1,2,3), (Derivate s. C. **1901** II, 1071; **1902** II, 1119; **1903** I, 290), ein Bestandtheil des *Alizarinbrauns*, **Anthra-** oder **Isopurpurin** (1,2,7) und **Flavopurpurin** (1,2,6), welche in der Färberei und Druckerei technische Verwendung finden, ferner das **Oxychrysazin** (1,2,5?). Ueber die Constitutionsbestimmung dieser Substanzen durch Spaltung der genetisch mit ihnen verknüpften Disulfosäuren s. A. **280**, 1.

Homologe Trioxyanthrachinone: Das **Emodin** und ein mit ihm isomeres **Trioxymethylanthrachinon**, F. 203°, entstehen neben Rhamnose durch Spaltung von *Frangulin*, welches aus der Rinde des Faulbeerbaumes, *Rhamnus frangula* (S. 585) gewonnen wird, mit alkoholischer Salzsäure (B. **25**, R. 371); Emodin entsteht ferner auch durch Spaltung von *Polygonin*, (S. 584) und findet sich auch in den Sennesblättern, Rhabarberarten und Aloëarten (A. **309**, 41; C. 1898 II, 211; 1900 II, 871).

d. Tetra- und Polyoxyanthrachinone. Erhitzt man Oxyanthrachinone mit rauchender Schwefelsäure zweckmässig bei Gegenwart von Borsäure, so treten neue Hydroxyle in diese Körper, indem Parawasserstoffe des nicht substituirten Kerns ersetzt werden (J. pr. Ch. [2] **43**, 231; **44**, 103). So entsteht aus Alizarin **Chinalizarin**, *Alizarinbordeaux* $C_{14}H_4O_2$-1,2,5,8$(OH)_4$; es liefert durch Oxydation mit $MnO_2$ und Schwefelsäure unter Zwischenbildung von Anthradichinonen $(HO)_3C_6H(CO)_2C_6H_2O_2$ **Alizarinpentacyanin** $C_{14}H_3O_2(OH)_5$ einen blauen Beizenfarbstoff (B. **26**, R. 260; C. 1901 I, 1027). Zwei isomere Tetraoxyanthrachinone: **Anthrachryson** und **Rufiopin** entstehen aus sym. Dioxybenzoësäure (S. 290) und aus Opiansäure (S. 302) oder Protocatechusäure (S. 288) mit Schwefelsäure. Durch Erhitzen von Gallussäure mit Schwefelsäure (S. 292) entsteht **Rufigallussäure**, ein Hexaoxyanthrachinon $C_{14}H_2O_2$-1,2,3,5,6,7-$(OH)_6$, das sich in Alkalien mit blauer Farbe löst, chromgebeizte Stoffe braun färbt, und im Verein mit Anthrapurpurin als *Alizarin-* oder *Anthracenbraun* in den Handel kommt. Ein isomeres Hexaoxyanthrachinon ist das *Anthracenblau*, aus Dinitroanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure gewonnen.

**Anthrachinoncarbonsäuren:** α- und **β-Anthrachinoncarbonsäure**, entstehen durch Oxydation der Anthracencarbonsäure, die α-Säure (F. 285°) auch durch Condensation von Benzoylphtalsäure und -isophtalsäure (B. **29**, R. 284), die β-Säure (F. 291°: A. **311**, 182) aus Methylanthracen oder Methylanthrachinon mit Chromsäure; das Amid der α-Säure gibt mit Brom und Alkali behandelt 1-Aminoanthrachinon (S. 567; B. **30**, 1115). **Trioxyanthrachinoncarbonsäure**, *Purpurincarbonsäure* $C_{14}H_4O_2(OH)_3CO_2H$ ist das sog. **Pseudopurpurin**, das sich in dem Rohpurpurin aus Krappwurzel findet, und beim Erhitzen in $CO_2$ und Purpurin zerfällt. Ueber synthetische Purpurincarbonsäuren s. C. 1894 II, 784.

**Naphtanthracen** $C_6H_4<\begin{matrix}CH[1]\\ CH[2]\end{matrix}\}C_{10}H_6$, F. 141°, ist isomer mit Chrysen (S. 562); es entsteht aus seinem Chinon durch Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak. **Naphtanthrachinon** $C_6H_4(CO)_2C_{10}H_6$, F. 168°, wird aus α-Naphtoyl-o-benzoësäure $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\ CO.C_{10}H_7\end{matrix}$ (S. 569) in ähnlicher Weise gewonnen wie Anthrachinon aus Benzoylbenzoësäure. Das Naphtanthrachinon wird durch Schmelzen mit Kali in β-Naphtoësäure und Benzoësäure gespalten (B. **19**, 2209; **29**, 827; **33**, 446).

**Naphtacen** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{\dot{C}H_C_\dot{C}H}{\dot{C}H_\ddot{C}_\dot{C}H}>C_6H_4$ oder $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH[2]}{\dot{C}H[3]}\}C_{10}H_6$, F. 335⁰, ist isomer mit Naphtanthracen; es entsteht aus seinen sauerstoffhaltigen Derivaten Oxy- und Dioxynaphtacenchinon durch Zinkstaubdestillation. **Dioxynaphtacenchinon,** *Isoaethindiphtalyl,* $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)_C_CO}{\dot{C}(OH)_\ddot{C}_\dot{C}O}>C_6H_4$, F. 297⁰, rothe Blättchen, wird aus Aethindiphtalyl (S. 516) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C}>O$ $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC{=\!=}C}{=CH}$ $O<\genfrac{}{}{0pt}{}{}{CO}>C_6H_4$ durch Umlagerung mittelst Natriummethylat erhalten; durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht **Naphtacendichinon** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.C.CO}{CO.\ddot{C}.CO}>C_6H_4$, F. 333⁰, welches ausserordentlich leicht in das Dioxynaphtacenchinon zurückgeht; durch Reduction des letzteren mit Phosphor und HJ-Säure entsteht **Dihydronaphtacen** $C_{18}H_{14}$, F. 207⁰, welches mit Chromsäure **Naphtacenchinon** $C_{10}H_6(CO)_2C_6H_4$, F. 294⁰, ein Isomeres des Naphtanthrachinon, liefert (B. **31**, 1272; **33**, 446). Durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und α-Naphtol bez. α-Oxynaphtoyl-o-benzoësäure mit Borsäure und Schwefelsäure entsteht **Monoxynaphtacenchinon** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO[2]}{CO[3]}\}C_{10}H_5[1]OH$, F. 303⁰, welches durch Oxydation leicht in das obige Dioxynaphtacenchinon übergeht und durch Reduction ebenfalls in Naphtacen und Dihydronaphtacen überführbar ist (B. **36**, 547, 719, 2326).

## Glycoside oder Glucoside und Pentoside.

Als Glycoside oder Glucoside bezeichnet man Pflanzenstoffe, die durch Einwirkung ungeformter Fermente, *Enzyme*, oder durch Säuren und Alkalien in Zuckerarten, meist Traubenzucker oder Glucose, und andere Verbindungen gespalten werden. Einige liefern bei der Spaltung Isodulcit oder Rhamnose, eine Pentose, sie werden als Pentoside (s. u.) zusammengestellt. Bei manchen Glycosiden ist die Natur des Zuckers noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt. Die Glycoside und Pentoside sind daher als aetherartige Verbindungen der Zuckerarten aufzufassen. Viele von ihnen waren bei der Beschreibung ihrer Spaltungsproducte zu erwähnen, manche wurden synthetisch dargestellt.

Die einfachsten Glucoside lehrte E. Fischer durch Einwirkung von Salzsäure auf alkoholische Zuckerlösungen bereiten: sie sind früher (Bd. I) erwähnt worden.

1a. **Sinnigrin**, *myronsaures Kalium*,

$C_{10}H_{18}NS_2O_{10}K = C_3H_5N{:}C<\genfrac{}{}{0pt}{}{O.SO_3K}{S.C_6H_{11}O_5} + H_2O$, F. 127⁰ (wasserfrei 132⁰), findet sich im schwarzen Senfsamen, sowie auch in der Meerrettigwurzel von *Cochlearea armoracia.* Es krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln. Beim

Kochen mit Barytwasser oder durch Einwirkung des in den Senfsamen enthaltenen Fermentes Myrosin wird es in Glycose, *Allylsenföl* und primäres Kaliumsulfat gespalten (B. **30**, 2322).

Eine ähnliche Zusammensetzung wie das Sinalbin dürften auch die Glycoside verschiedener Kressearten wie *Tropäolum maius, Lepidium sativum, Nasturtium officinale* haben, welche bei der Spaltung statt Allylsenföl: *Benzyl-* und *Phenaethylsenföl* (S. 250) liefern (B. **32**, 2335).

1 b. **Sinalbin** $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16} = C \begin{cases} OSO_2.O.C_{16}H_{24}NO_5 \\ SC_6H_{11}O_5 \\ N.CH_2C_6H_4OH \end{cases} + H_2O$ (?)

findet sich im weissen Senfsamen. Es wird durch Myrosin zerlegt in: Glycose, Sinalbinsenföl oder p-Oxybenzylsenföl $SC{:}NCH_2C_6H_4[4]OH$ und Sinapinsulfat $C_{16}H_{24}NO_5.HSO_4$. Das Sinapin zerfällt leicht in Cholin (s. Bd. I) und Sinapinsäure oder *Oxydimethoxyzimmtsäure* $(CH_3O)_2[3,5](OH)[4]C_6H_2CH{:}CH.COOH$ (S. 365) (B. **30**, 2327).

2. **Arbutin** $C_{12}H_{16}O_7$, F. 187° (wasserfrei), und **Methylarbutin** $C_{13}H_{18}O_7$, F. 176° (wasserfrei), finden sich in den Blättern der Bärentraube *(Arbutus uva ursi)*. Durch Einwirkung von Kali und Jodmethyl geht Arbutin in Methylarbutin über. Durch Spaltung entstehen aus ihnen neben Glucose: Hydrochinon (S. 195) und Methylhydrochinon (S. 195):

$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_4(OH)_2.$$

3. **Salicin,** *Saligeninglucose* $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4CH_2OH$, F. 188°, findet sich in den Rinden und Blättern von Weiden, wie *Salix helix*, und einigen Pappelarten. Es bildet kleine, glänzende, bitterschmeckende Krystalle, die sich leicht in heissem Wasser und Alkohol lösen. Durch Oxydation geht es in *Helicin* über, folglich ist das Saligenin mit der Glycose in dem Salicin durch Vermittlung des Phenolsauerstoffatoms gebunden. Durch die Enzyme *Ptyalin* und *Emulsin* wird das Salicin in Glucose und Saligenin (S. 272) gespalten:

$$C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4CH_2OH + H_2O = C_6H_{12}O_6 + HO.C_6H_4CH_2OH.$$

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es ebenso gespalten, aber das Saligenin wird dabei zu Saliretin verharzt.

**Populin,** *Benzoylsalicin* $C_{13}H_{17}(C_7H_5O)O_7 + 2H_2O$ findet sich in der Rinde und den Blättern der Zitterpappel *Populus tremula*. Es bildet sich aus Salicin durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid.

**Helicin,** *Salicylaldehydglucose* $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4CHO$ entsteht aus Salicin durch Oxydation mit Salpetersäure und geht durch Reduction in Salicin über. Künstlich wurde es aus Acetochlorhydrose (s. Bd. I) mit Salicylaldehyd (S. 276) erhalten. Es wird wie Salicin durch Fermente oder verdünnte Säuren gespalten.

**Glucosecumaraldehyd** $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH{=}CH.CHO$ und **Methylgluco-o-cumarketon** entstehen durch Condensation von Helicin mit Aldehyd und Aceton (B. **24**, 3180).

4. **Amygdalin,** *Mandelsäurenitrildiglucose* $C_{20}H_{27}NO_{11} = C_6H_5.CH(CN).O.C_{12}H_{21}O_{10}(+3H_2O)$ findet sich in den bitteren Mandeln, in den Fruchtkernen der Pomaceen und Amygdaleen, also der Kirschen, Pfirsiche, Aprikosen u. s. w., sowie in den Kirschlorbeerblättern. Es bildet weisse, glänzende Blättchen, die sich leicht in Wasser und in heissem Alkohol lösen.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder beim Stehen mit Wasser und *Emulsin*, einem in den bitteren Mandeln enthaltenen Enzym, wird das Amygdalin in Glucose, *Bittermandelöl* und *Blausäure* zerlegt (S. 223). Kocht man das Amygdalin mit Alkalien, so entsteht unter Ammoniakentwicklung: *Amygdalinsäure* $C_{20}H_{28}O_{13}$, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose und *Mandelsäure* (S. 320) zerfällt.

Durch Hefe wird aus dem Amygdalin nur ein Molecül Glucose abgespalten und es entsteht das **Mandelnitril-** oder **Amygdonitrilglycosid** $C_6H_5CH(CN).O.C_6H_{11}O_5$, F. 147—149°, das durch Emulsin: Bittermandelöl, Blausäure und Glucose gibt (B. **28**, 1508).

5. **Coniferin** $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$, $C_6H_{11}O_5O.C_6H_3(OCH_3).C_3H_4.OH$ findet sich im Cambialsaft der Coniferen, in den Spargelpflanzen und der Schwarzwurzel von *Scorzonera hispanica* (B. **25**, 3221). Es verwittert an der Luft und schmilzt wasserfrei bei 185°. Mit Phenol und Salzsäure befeuchtet wird es dunkelblau gefärbt. Durch Kochen mit Säuren oder Einwirkung von Emulsin wird es in Glucose und *Coniferylalkohol* $HO.C_6H_3(OCH_3)C_3H_4OH$ (s. d.) gespalten. Durch Oxydation mit Chromsäure geht das Coniferin in **Glucovanillin** $C_6H_{11}O_5.OC_6H_3(OCH_3).CHO$, F. 192°, das Glycosid des Vanillins, über, das durch Säuren oder Emulsin in Glucose und Vanillin zerfällt (B. **18**, 1595, 1657). **Syringin**, *Methoxylconiferin* $C_{17}H_{24}O_9 + H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_2(OCH_3)_2C_3H_4OH$, F. 191, in der Rinde von *Syringa vulgaris* und *Ligustrum vulgare*, zeigt ähnliche Umwandlungen wie Coniferin.

6. **Phloridzin** $C_{21}H_{24}O_{10}$, F. 108°, findet sich in der Wurzelrinde verschiedener Fruchtbäume, daher der Name von φλοιός Rinde und ῥίζα Wurzel. Das Phloridzin ist mit den Pentosiden: *Naringin* und *Hesperidin* (S. 585) nahe verwandt. Es spaltet sich in Traubenzucker und Phloretin, den Phloroglucinester der p-Oxyhydrocumarsäure, und dieses letztere in Phloroglucin (S. 197) und Phloretinsäure (S. 288):

$$C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 \text{ (Glucose)} + C_{15}H_{14}O_2 \text{ (Phloretin)}$$
$$C_{15}H_{14}O_5 + H_2O = C_6H_6O_3 \text{ (Phloroglucin)} + C_9H_{10}O_3 \text{ (Phloretinsäure)}.$$

7. **Aesculin** $C_{15}H_{16}O_9 + \frac{1}{2}H_2O$, F. 205° (wasserfrei), findet sich in der Rosskastanie, *Aesculus hippocastanum* und in der Wurzel des wilden Jasmins, *Gelsemium sempervirens*. Es wird durch Säuren oder Fermente in Glucose und Aesculetin oder 4,5-Dioxycumarin (S. 365) gespalten. Isomer mit Aesculin ist:

8. **Daphnin** $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$, F. 200°, aus der Rinde von *Daphne alpina*. Es wird in Glucose und Daphnetin oder 3,5-Dioxycumarin (S. 365) gespalten.

9. **Fraxin** $C_{16}H_{18}O_{10}$ findet sich in der Rinde der Esche, *Fraxinus excelsior*, und wie Aesculin in der Rinde der Rosskastanie. Es spaltet sich in Glucose und Fraxetin, den Monomethylaether eines Trioxycumarins (S. 365) (B. **27**, R. 130).

10. **Iridin** $C_{24}H_{26}O_{13}$, F. 208°, findet sich in der Veilchenwurzel, *Iris florentina*, vor. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es in Traubenzucker und **Irigenin** $C_{18}H_{16}O_8$ gespalten.

Das Irigenin ist wahrscheinlich ein Polyoxyketon. Es spaltet sich mit concentrirter Alkalilauge in Ameisensäure, eine aromatische Oxysäure: **Iridinsäure** $C_{10}H_{12}O_6$, F. 118°, welche durch $CO_2$-Abspaltung **Iridol** oder 3-Oxy-

4,5-dimethoxy-1-methylbenzol, F. 57⁰, liefert, und Iretol $C_7H_8O_4$ oder Methoxyphloroglucin $(CH_3O)[1]C_6H_2[2,4,6](OH)_3$, F. 186⁰ (S. 199) (B. **26**, 2010; **27**, R. 514).

11. **Ruberythrinsäure** $C_{26}H_{28}O_{14}=HO.C_{14}H_6O_2.O.C_{12}H_{14}O_3(OH)_7$, F. 158⁰ bis 260⁰, ist das Glucosid des Alizarins (S. 577); es findet sich in der Krappwurzel von *Rubia tinctorum* und zerfällt mit verdünnter Salzsäure in Alizarin und Glucose (B. **20**, 2244). Auch das Purpurin ist in der Krappwurzel als Glucosid enthalten.

12. **Digitalin** (*Digitalinum verum*, Kiliani) $C_{35}H_{56}O_{14}$ (?), ein amorphes Glucosid, ist der wirksame Bestandtheil der Digitalisglucoside, die sich in den Samen von *Digitalis purpurea* und *lutea* finden. Es wird durch concentrirte Salzsäure gespalten in **Digitaligenin** $C_{23}H_{32}O_3$ oder $C_{22}H_{30}O_3$ (?), Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ und **Digitalose** $C_7H_{14}O_5$. Seine therapeutische Wirkung besteht darin, dass es »weniger häufige, aber ergiebigere Zusammenziehungen des Herzens«[1]) verursacht. Der Hauptbestandtheil der Digitalisglycoside ist das therapeutisch unwirksame, krystallisirte **Digitonin**, das mit wässerigalkoholischer Salzsäure in **Digitogenin**, Glucose und Galactose gespalten wird. Die empirischen Formeln dieser Substanzen lassen sich noch nicht mit Sicherheit aufstellen. Der Abbau des Digitogenins hat zu einer Reihe von Säuren geführt, deren Constitution noch nicht bekannt ist (B. **27**, R. 881; **28**, R. 1056; **31**, 2454; **32**, 2201; **37**, 1215). Aus den Blättern von *Digitalis purpurea* wird noch ein weiteres pharmazeutisch wirksames Glycosid gewonnen, das **Digitoxin** $C_{34}H_{54}O_{11}$, F. 145⁰, welches durch Salzsäure in **Digitoxose** $C_6H_{12}O_4$ (2 Mol.) und **Digitoxigenin** $C_{22}H_{32}O_4$ (?) gespalten wird. Neben dem Digitoxin findet sich in geringer Menge ein gelber Farbstoff, das sog. Digitoflavon $C_{15}H_{10}O_6$, welches in die Gruppe der *Flavone* (s. d.) gehört und mit dem *Luteolin* identisch ist (B. **32**, 2196, 1184; **34**, 3577).

13. **Saponin** $C_{32}H_{54}O_{18}$, aus der Seifenwurzel von *Saponaria officinalis*, bildet ein weisses amorphes Pulver, das zum Niessen reizt und in wässeriger Lösung stark schäumt. Durch Spaltung entstehen aus ihm Glucose und Sapogenin $C_{14}H_{22}O_2$ (B. **36**, 2722).

14. **Convolvulin** $C_{31}H_{50}O_{16}$, aus der Jalapawurzel, von *Convolvulus purga*, bildet eine gummiartige Masse, die stark purgirend wirkt. Als Spaltungsproducte treten neben Glucose und *Rhodeose*, einer Methylpentose, d-**Methylaethylessigsäure** und eine **Oxypentadecylsäure** $C_2H_5CH(CH_3).CH(OH).C_9H_{18}.CO_2H$, F. 50⁰, auf. Die letztere gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure: Methylaethylessigsäure und eine mit der Sebacinsäure (s. Bd. I) isomere Säure $C_{10}H_{18}O_4$, F. 116⁰ (B. **27**, R. 885; C. 1901 I, 1042; II, 425, 426).

15. **Jalapin**, *Scammonin* $C_{34}H_{56}O_{16}$, aus *Convolvulus orizabensis* und aus Scammoniumharz, gibt bei der Destillation: Essigsäure, Tiglinsäure und Palmitinsäure (B. **26**, R. 591; **27**, R. 736).

16. **Polygonin** $C_{21}H_{20}O_5$, F. 203⁰, ist ein Glycosid, welches aus der Wurzelrinde von *Polygonum cuspidatum* erhalten wird und bei der Spaltung mit alkohol. Salzsäure Emodin (S. 580) liefert (B. **29**, R. 86).

**Pentoside, Rhamnoside.** Die nachfolgenden Pentoside sind als aetherartige Verbindungen der Rhamnose $C_6H_{14}O_6 = C_6H_{12}O_5 + H_2O$ (s. Bd. I) oder des Isodulcits aufzufassen:

1. **Naringin** $C_{21}H_{26}O_{11} + 4H_2O$, F. 170⁰ (wasserfrei), findet sich besonders in den Blüthen und auch in anderen Theilen des auf Java vorkommenden

[1]) Binz, Grundzüge der Arzneimittellehre, S. 52.

Baumes *Citrus decumana*. Der Name des Pentosides ist von Naringi abgeleitet, das im Sanskrit Orange bedeutet. Durch verdünnte Säuren wird es in Rhamnose und das bei 230⁰ schmelzende Naringenin, den Phloroglucinaether der p-Oxyzimmtsäure gespalten, der mit conc. Kalilauge in Phloroglucin (S. 197) und p-Cumarsäure (S. 363) zerfällt (B. **20**, 296):

$$C_{21}H_{26}O_{11}=C_6H_{14}O_6 \text{ (Rhamnose)} + C_{15}H_{12}O_5 \text{ (Naringenin)}$$
$$C_{15}H_{12}O_5+H_2O=C_6H_6O_3 \text{ (Phloroglucin)} + C_9H_8O_3 \text{ (p-Cumarsäure)}.$$

2. **Hesperidin** $C_{22}H_{26}O_{12}$ (?) oder $C_{50}H_{60}O_{22}$ (?), F. 251⁰, ist in unreifen Orangen, Citronen u. a. enthalten. Es zerfällt beim Erhitzen in Glucose, Rhamnose und Hesperetin, F. 226⁰. Durch Kalilauge wird das Hesperetin in Phloroglucin und Hesperetinsäure (Isoferulasäure, p-Methoxy-m-oxyzimmtsäure) (S. 364) zerlegt (B. **14**, 948; C. 1899 I, 118);

$$C_{50}H_{60}O_{27}+3H_2O=2C_6H_{12}O_6+C_6H_{14}O_6\text{(Rhamnose)}+C_{32}H_{28}O_{12} \text{ (Hesperetin)}$$
$$C_{32}H_{28}O_{12}\rightarrow C_6H_6O_3 \text{ (Phloroglucin)}+C_{10}H_{10}O_4 \text{ (Isoferulasäure)}.$$

3. **Quercitrin** $C_{21}H_{22}O_{12}$ findet sich in der Rinde von *Quercus tinctoria* und dient unter dem Namen Quercitron als gelber Farbstoff. Es spaltet sich in Rhamnose und Quercetin (s. d.), einen Phenylbenzopyron- oder *Flavon*-abkömmling (B. **26**, R. 234; **28**, 2303):

$$C_{21}H_{22}O_{12}+H_2O=C_6H_{14}O_6 \text{ (Rhamnose)}+C_{15}H_{60}O_7 \text{ (Quercitrin)}.$$

4. **Frangulin** $C_{21}H_{20}O_9$, F. 286⁰, findet sich in der Faulbaumrinde von *Rhamnus frangula*. Bei der Verseifung mit alkoholischer Salzsäure treten Rhamnose, Emodin (S. 580) und ein dem Emodin isomeres Trioxymethylanthrachinon auf (B. **25**, R. 370):

$$C_{21}H_{20}O_9+2H_2O=C_6H_{14}O_6 \text{ (Rhamnose)}+C_{15}H_{10}O_5 \text{ (Emodin)}.$$

## Bitterstoffe.

Unter dem Namen Bitterstoffe fasste man verschiedene indifferente, bitter schmeckende Pflanzenstoffe zusammen, von denen viele schon ihre Stellung im System der organischen Chemie gefunden haben. Zu den nicht oder nicht völlig erforschten gehören:

**Aloïn** $C_{16}H_{16}O_7$ (?) (C. 1898 II, 211; 1899 II, 442) findet sich in der Aloë, dem eingetrockneten Saft verschiedener Aloëarten, bildet feine Nadeln, schmeckt sehr bitter und wirkt stark purgirend. Es bildet beim Leiten von Luft durch seine alkalische Lösung oder Erwärmen mit $Na_2O_2$ *Emodin* (S. 580) bez. ein Methyltrioxyanthrachinon, daneben entsteht ein Zucker (C. 1902 II, 369); Sulfomonopersäure liefert ein Tetraoxymethylanthrachinon (B. **33**, 3212). Beim Erwärmen mit Salpetersäure entstehen: **Aloëtinsäure**, *Tetranitroanthrachinon* $C_{14}H_4(NO_2)_4O_2$ und **Chrysaminsäure** (S. 579), *Dioxytetranitroanthrachinon* $C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2$. Beim Erhitzen von Aloïn und Zinkstaub tritt Anthracen auf (B. **1**, 105). Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht **Alorcinsäure** $C_9H_{10}O_3+H_2O$, welche weiter in Orcin und Essigsäure gespalten wird.

**Cantharidin** $C_{10}H_{12}O_4$, F. 218⁰, sublimirt leicht, ist in den spanischen Fliegen und anderen Insecten vorhanden. Es schmeckt sehr bitter und zieht auf der Haut Blasen. Beim Erhitzen mit Alkalien löst es sich zu Salzen der **Cantharinsäure** $C_{10}H_{14}O_5$. Das Cantharidin ist wahrscheinlich eine Lactoncarbonsäure; durch Jodwasserstoff oder Chlorsulfonsäure wird es in die isomere beständigere **Cantharsäure** $C_{10}H_{12}O_4=C_7H_{10}\begin{cases}[1]CH—COOH \\ [2]CO>O\end{cases}$ (?) umgewandelt, die mit Kalk destillirt *Cantharen* oder *Dihydro-o-xylol* (S. 380) gibt (M. **19**, 707).

Nahe verwandt mit dem Cantharidin scheint das **Anemonin** $C_{10}H_8O_4$, F. 150°, zu sein, welches ein krystallinischer Bestandtheil der Extrakte fast aller *Anemonen-* und *Ranunculaceen-*arten ist (M **20,** 634).

**Pikrotoxin** $C_{30}H_{34}O_{13}$ findet sich in den Kokkelskörnern von *Menispermum cocculus;* es schmeckt sehr bitter und wirkt äusserst giftig, ähnlich dem Strychnin. Das Pikrotoxin ist ein Gemenge zweier Körper: des **Pikrotoxinins** $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$, F. 201°, und **Pikrotins** $C_{15}H_{18}O_7$, F. 249°, welche sich am besten durch Bromiren in wässriger Lösung trennen lassen. Hierbei wird nur das Pikrotoxinin zu dem schwerlöslichen Brompikrotoxinin bromirt, welches bei der Reduction Pikrotoxinin regenerirt. Letzteres wirkt stark reducirend, enthält zwei Hydroxylgruppen und scheint ein Lacton zu sein (B. **31,** 2958).

**Santonin** $C_{15}H_{18}O_3$, F. 170°, $[\alpha]_D = -171{,}37°$, ist der wirksame Bestandtheil des Wurmsamens von *Artemisia santonica.* In Alkalien löst es sich unter Umwandlung in Salze der **Santoninsäure** $C_{15}H_{20}O_4$, welche bei 120° in Wasser und Santonin zerfällt. Durch Kochen der Santoninsäure mit Baryt entsteht die isomere **Santonsäure** $C_{15}H_{20}O_4$, F. 171°, welche bei der Oxydation eine Tetracarbonsäure liefert. Ueber die Constitution der letzteren s. B. **29,** R. 1119; C. 1899 II, 995. Das Santonin ist ein Lacton, es steht zur Santoninsäure und Santonsäure in ähnlicher Beziehung wie Cumarin zur Cumarinsäure und Cumarsäure. Andererseits enthält das Santonin eine Ketongruppe: Phenylhydrazon, F. 220°, Oxim, F. 217° (B. **32,** 1412). Durch Reduction des Santonins mit Jodwasserstoffsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht die rechtsdrehende **santonige Säure** $C_{15}H_{20}O_3$, F. 179°; die entsprechende linksdrehende Modification und die aus beiden entstehende [d + l]-santonige Säure sind ebenfalls bekannt. Die drei Säuren geben mit Kali geschmolzen Propionsäure, Dimethyl-$\beta$-naphtol und Wasserstoff. Darnach erscheint das Santonin als ein Abkömmling eines *Hexahydrodimethylnaphtalins* (B. **27,** 530; **28,** R. 392; **29,** R. 291, 296). Neben der santonigen Säure entsteht bei der Reduction des Santonins mit Zinn und Salzsäure ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{13}(CH_3)_2(C_2H_5)$, Kp. 248°, der vielleicht Dimethylaethyloctohydronaphtalin ist (B. **28,** R. 622). Durch Erwärmen mit Mineralsäuren unter verschiedenen Bedingungen wird das Santonin in verschiedene sogenannte **Desmotroposantonine** $C_{15}H_{18}O_3$ umgewandelt, welche durch ihr optisches Drehungsvermögen von einander differiren und vom Santonin durch das Ausbleiben der Ketonreaction und das Auftreten von Phenolreactionen unterschieden sind. Man nimmt daher hierbei, ähnlich der Umwandlung des Carvons in Carvacrol (S. 419), den Uebergang einer *Keton-* in die entsprechende *Phenol*form an (B. **31,** 3131; **36,** 1386, 2667). Andere Umwandlungen erleidet das Santonin unter Einwirkung des Sonnenlichtes: in essigsaurer Lösung entsteht die zweibasische sog. **Photosantonsäure** $C_{15}H_{22}O_5$ neben **Isophotosantonsäure,** einer Dioxyaldehydcarbonsäure; erstere geht unter Wasserverlust in Dehydrophotosantonsäure $C_{15}H_{20}O_4$ über, die durch Oxydation Dimethylphtalidcarbonsäure $O\!<\!\begin{matrix}C(CH_3)_2[2]\\ CO[1]\end{matrix}\Big\}C_6H_3[5]COOH$, durch Destillation ihres Ba-Salzes 1,5,2-Diaethylisopropylbenzol liefert (C. 1902 I, 1402). Aus diesen Daten sind folgende Formeln abgeleitet worden:

$CH_2-C(CH_3)=C-CH_2-CH-O-$ ——— $>CO \rightarrow$ $CH=\!=C(CH_3)-C-CH_2-CH-O$ ——— $>CO$
$\dot{C}O-C(CH_3)=\dot{C}-CH_2-\dot{C}H-CH(CH_3)$ ↘ $\dot{C}(OH)\cdot C(CH_3)-\ddot{C}-CH_2-\dot{C}H-CH(CH_3)$

↓ Santonin — Desmotroposantonin

$CH_3.CH(CH_3).C{=}CH-CHOH$ — $HOCH_2.CH(CH_3).C\quad CH-CHOH$
$HOCO.CH(CH_3).\dot{C}{=}CH-\dot{C}HCH(CH_3)COOH$ — $HOC\ CH(CH_3).\dot{C}-CH-\dot{C}HCH(CH_3)COOH$

Photosantonsäure — Isophotosantonsäure.

**Artemisin** $C_{15}H_{18}O_4$ aus den Samen von *Artemisia maritima* ist ein Lacton wie Santonin und dem letzteren nahe verwandt (vgl. B. **34**, 3717; C. 1902 II, 369).

## Natürliche Farbstoffe.

Die wichtigen natürlichen Farbstoffe: der *Indigo,* das *Alizarin* und seine Verwandten, die *Euxanthinsäure,* das *Gentisin* u. a. m. sind in das System der organischen Chemie eingereiht. Von den bisher noch nicht vollkommen erforschten natürlichen Farbstoffen seien die folgenden erwähnt:

**Brasilin** $C_{16}H_{14}O_5$ bildet den Farbstoff des Brasilien-, Fernambuk- oder Rothholzes von *Caesalpinia echinata.* Es krystallisirt mit $1^1/_2 H_2O$ in weissen Nadeln, deren Lösung in Alkalien an der Luft Sauerstoff aufnimmt und sich lebhaft carminroth färbt. Säuren fällen aus der Lösung Brasileïn $C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$, das auch durch Einwirkung von Jod auf Brasilin gebildet wird; es ist durch Reduction nur schwierig und unvollständig in Brasilin überführbar (vgl. B. **36**, 3951). Durch Destillation entsteht aus Brasilin viel Resorcin. Das Brasilin bildet Mono-, Di- Tri- und Tetraalkylaether (B. **27**, 524; R. **304**; **29**, R. 219). Leitet man durch die stark alkalische Lösung des Brasilins längere Zeit Luft hindurch, so entsteht ein Körper $C_9H_6O_4$ von wahrscheinlich folgender Constitution: $C_6H_3(OH)\left\{\begin{matrix}[1]O-CH \\ [2]CO-\ddot{C}(OH)\end{matrix}\right.$, da sein Dimethylaether durch Natriumalkoholat in Ameisensäure und Fisetoldimethylaether $C_6H_3[5](OCH_3)\left\{\begin{matrix}[1]OH \\ [2]COCH_2(OCH_3)\end{matrix}\right.$, ein Spaltungsproduct des Fisetins (s. d.), zerlegt wird (B. **32**, 1024). Oxydirt man andrerseits das Trimethylbrasilin $C_{16}H_{10}O(OH)(OCH_3)_3$, F. 140° mit $MnO_4K$, so erhält man verschiedene Säuren, von denen die Methoxypenoxyessig-o-carbonsäure $(CH_3O)C_6H_3<\begin{matrix}OCH_2COOH \\ COOH\end{matrix}$ und Metahemipinsäure $(CH_3O)_2C_6H_2(COOH)_2$ (S. 308), ferner die Brasilsäure $(CH_3O)C_6H_3<\begin{matrix}O-CH_2 \\ CO.\dot{C}(OH).CH_2COOH\end{matrix}$ und die Brasilinsäure $(CH_3O)C_6H_3<\begin{matrix}O.CH(CHO)— \\ COOH\ \ HOCO\end{matrix}>C_6H_2(OCH_3)_2$ (?) hervorzuheben sind. — Oxydirt man Trimethylbrasilin mit Chromsäure, so entsteht Trimethylbrasilon $C_{19}H_{18}O_6$; das letztere geht leicht in Trimethyldehydrobrasilon $C_{19}H_{16}O_5$, F. 191° über, durch Salpetersäure wird es in $C_{19}H_{19}O_7(NO_2)$ umgewandelt, welches durch Alkali in Methoxysalicylsäure $(CH_3O)C_6H_3(OH)COOH$ und Nitrohomoveratrol $NO_2C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_2$ spaltbar ist. Durch Behandlung mit HJ-Säure oder mit conc. Schwefelsäure wird das Trimethylbrasilon isomerisirt und scheint dabei in Derivate eines Phenylennaphtylenoxyds *(Brasan)* überzugehen (C. 1902 II, 746; **35**, 1609; **36**, 2193; **37**, 631; M. **23**, 165).

**Hämatoxylin** $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$ findet sich im *Campeche-* oder *Blauholz,* dem Kernholz von *Haematoxylon campechianum.* Es bildet gelbliche Krystalle, schmeckt süss und löst sich in Alkalien mit violettblauer Farbe. Die Bedeutung der Blauholzfärbung beruht auf der Erzeugung blauschwarzer Nüancen mittelst Eisen- und Chromlacken. Durch Destillation oder Schmelzen

mit Kali entsteht aus Hämotoxylin Pyrogallussäure (B. **36**, 1561). Beim Stehen der ammoniakalischen Lösung an der Luft bildet es **Hämateïnammoniak** $C_{16}H_{11}(NH_4)O_6$, aus dem durch Essigsäure das freie **Hämateïn** $C_{16}H_{12}O_6$ (bei 120°) als rothbrauner, nach dem Trocknen metallglänzender Körper abgeschieden wird (A. **216**, 236). Hämatoxylin bildet Pentaalkyl- und Pentaacetyläther. Bei der Oxydation des Tetramethylhämatoxylins mit $MnO_4K$ erhält man analoge Säuren wie bei der Oxydation des Trimethylbrasilins, u. a. Dimethoxyphenoxyessig-o-carbonsäure $(CH_3O)_2C_6H_2\left\{\begin{array}{l}[1]OCH_2COOH,\\ [2]COOH\end{array}\right.$ Metahemipinsäure und die der Brasilinsäure (s. oben) entsprechende Hämatoxylinsäure. — Ebenso gibt Tetramethylhämatoxylin bei der Oxydation mit $CrO_3$ das dem Trimethylbrasilon entsprechende Tetramethylhämatoxylon, das ganz analoge Abbauproducte liefert wie jenes (C. 1902 II, 750; B. **36**, 2202). Brasilin unterscheidet sich daher von dem Hämatoxylin nur durch Eintritt einer HO-Gruppe in einen Benzolkern. Aus den bisher festgestellten Daten hat W. H. Perkin für das Brasilin und Hämatoxylin vorläufig folgende Formeln gefolgert:

$$HO[5]C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]O\text{———}CH.CH_2\\ [2]CH(OH).\dot{C}H\text{———}\end{array}\begin{array}{l}[1]\\ [2]\end{array}\right\}C_6H_2[4,5](OH)_2,$$

Brasilin.

$$(HO)_2[5,6]C_6H_2\left\{\begin{array}{l}[1]O\text{———}\dot{C}H.CH_2\\ [2]CH(OH).\dot{C}H\text{———}\end{array}\begin{array}{l}[1]\\ [2]\end{array}\right\}C_6H_2[4,5](OH)_2$$

Hämatoxylin.

**Carthamin** $C_{14}H_{16}O_7$, in den *Safflor*blättern von *Carthamus tinctorius* enthalten, wird aus der Lösung in Soda durch Essigsäure als dunkelrothes, nach dem Trocknen metallglänzendes Pulver gefällt. Löst sich in Alkohol und Alkalien mit schön rother Farbe. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet es Paraoxybenzoësäure (A. **136**, 117).

**Curcumin** $C_{21}H_{20}O_6$, F. 183°, der Farbstoff der Curcumawurzel von *Curcuma longa* und *viridiflora*, krystallisirt in orangegelben Prismen und löst sich in Alkalien zu braunrothen Salzen. Es liefert eine Diacetylverbindung $C_{21}H_{18}O_6(C_2H_3O)_2$ (C. 1897 II, 498). Durch Oxydation von Diaethylcurcumin mit Chamäleon entsteht Aethylvanillinsäure (B. **17**, R. 332).

**Luteolin, Maclurin** s. S. 290.

**Flechtenstoffe** (J. pr. Ch. [2] 58, 465; A. **306**, 282; **310**, 230). Vgl. *Orseille*, *Lacmus* (S. 194), *Vulpinsäure* (S. 516). Von den zahlreichen in den Flechten enthaltenen Stoffen ist neuerdings die **Usninsäure** $C_{18}H_{16}O_7$, welche in *Usnea* und vielen anderen Arten vorkommt, näher untersucht worden. Die Säure ist optisch activ und findet sich natürlich in den antipodischen Formen, $[\alpha]_D = \pm 49{,}5^0$, F. 203°, und in der racemischen Form, F. 192°. Sie liefert ein Oxim, ein Oximanhydrid und ein Semicarbazon, ist daher wahrscheinlich eine Ketonsäure. Bei der Oxydation wird sie leicht völlig verbrannt zu $CO_2$, Oxalsäure und Essigsäure: sie enthält daher keinen aromatischen Kern; durch vorsichtige Oxydation mit $MnO_4K$ erhält man die zweibasische Usnonsäure $C_{18}H_{16}O_8$. Beim Erhitzen mit Alkoholen auf 150° gibt die Usninsäure unter Abspaltung von $CO_2$ und Aufnahme von $H_2O$: die ebenfalls zweibasische Decarbousninsäure $C_{17}H_{18}O_6$. Constitutionsformeln s. A. **310**, 281; **324**, 139.

**Carminsäure** $C_{22}H_{22}O_{13}$ (?) findet sich in der Cochenille, den getrockneten ungeflügelten Weibchen einer Schildlaus: *Coccus cacti coccinelliferi*, einem

auf verschiedenen Cactusarten heimischen Insecte. In Wasser und Alkohol lösliche purpurrothe Masse, die aus Essigsäure in rothen Nadeln krystallisirt und mit Alkalien rothe Salze bildet. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie in *Nitrococcussäure* oder sym. Trinitrokresotinsäure (S. 287) übergeführt. Mit Brom liefert sie ein Dibromhydrobromid $C_{22}H_{20}Br_2O_{13}$.HBr, das beim Erwärmen leicht HBr und $CO_2$ abspaltet und in Decarboxydibromcarminsäure $C_{21}H_{20}Br_2O_{11}$ übergeht. Durch energische Einwirkung des Brom erhält man verschiedene sog. *Bromcarmine*, die weiterhin zu einer Methyldibromoxy-o-phtalsäure abgebaut wurden. Durch Oxydation der Carminsäure mit Persulfat wird eine Säure $C_{10}H_8O_7$: *Cochenillesäure* erhalten, welche wahrscheinlich eine m-Kresol-4,5,6-tricarbonsäure ist, da sie beim Erhitzen mit Wasser: Oxyuvitinsäure (*α-Coccinsäure*) und weiterhin 1,3,5-Kresotinsäure, beim Erhitzen für sich Oxymethyl-o-phtalsäure liefert; mit Essigester condensirt sie sich, ähnlich dem o-Phtalsäureester, zu Diketohydrindenderivaten: Carminonderivaten. Die Carminsäure ist vielleicht ein Indenabkömmling; sie erinnert an die rothen Condensationsproducte des Diketohydrindens (S. 525) (B. **30**, 1731, 1759; **31**, 2079; **33**, 149; **34**, 2153; **35**, 2910). Die Cochenille wird in der Wollfärberei zur Erzeugung scharlachrother Färbungen benutzt, eine Verwendung, die seit der Entdeckung der rothen Azofarbstoffe, wie *Biebricher Scharlach* und andere, sehr zurückgegangen ist.

**Chlorophyll**, *Blattgrün*, findet sich in allen grünen Pflanzentheilen, in den Corophyllkörnern, welche ausserdem Wachs und andere Substanzen enthalten. Die Zusammensetzung des Chlorophylls ist noch nicht ermittelt; ein Eisengehalt scheint wesentlich zu sein. Spaltung des Chlorophylls mit Alkalien und mit Säuren s. A. **284**, 81. Bemerkenswerth ist, dass Chlorophyllsubstanzen bei der Destillation mit Zinkstaub Pyrrol ergeben, daher zu dieser Substanz in Beziehung zu stehen scheinen. Dieselbe Beobachtung ist auch bei den Blutfarbstoffen (s. Bd. I) gemacht worden; auch zeigt das aus den letzteren gewonnene Hämatoporphyrin mit dem aus dem Chlorophyll gewonnenen Phylloporphyrin (vgl. Bd. I [10. Aufl.] S. 701) in den Absorptionsspectren grosse Aehnlichkeit, so dass ein Zusammenhang der Constitution der Blut- und Pflanzenfarbstoffe sehr wahrscheinlich ist (B. **29**, 1766; R. 415; C. 1899 II, 587).

---

# III. Heterocyclische Verbindungen.

Die im vorhergehenden Hauptabschnitt behandelten carbocyclischen Substanzen gehören der Klasse der isocyclischen Verbindungen an, welche Ringe aus Atomen eines und desselben Elementes enthalten. Zur Bildung derartiger Ringe scheinen nur wenige Elemente befähigt zu sein[1]). Dagegen sind in grosser Anzahl und Mannigfaltigkeit Substanzen bekannt, denen aus Atomen verschiedener Elemente gebildete Ringskelette zu Grunde liegen. Man fasst diese Substanzen unter der Bezeichnung »*hetero-*

---

[1]) Neben dem Kohlenstoff hauptsächlich der Stickstoff; die allotropischen Modificationen mancher Elemente werden vielleicht durch Bildung isocyclischer Ringe hervorgerufen, so die des Sauerstoffs im Ozon $O_3$, die des Schwefels mit dem Moleculargewicht $S_6$ u. a. m.

*cyclische Verbindungen«* zusammen. Es sind unter diesen Begriff der heterocyclischen Verbindungen jedenfalls auch eine Reihe rein anorganischer Körper zu rechnen[1]), wir betrachten jedoch hier nur die »organisch-anorganischen«, d. h. diejenigen Ringsysteme, deren Glieder durch Kohlenstoff im Verein mit anderen Elementen gebildet werden; unter den letzteren sind die wichtigsten der Sauerstoff, der Schwefel und vor allem der Stickstoff; den Schwefel vermag in manchen Fällen das Selen zu vertreten, auch sind einige Substanzen bekannt, in denen Phosphor mit C-Atomen einen Ring gebildet hat[2]). Vom Standpunkt der organischen Chemie betrachten wir als Grundelement dieser Ringe den Kohlenstoff und bezeichnen demgemäss die nicht durch C-Atome gebildeten Glieder als Heteroatome und unterscheiden mono-, di-, tri-, tetra- u. s. w. heteroatomige Ringe, je nachdem an deren Bildung ein, zwei, drei, vier oder mehr Heteroatome theilgenommen haben. Um die Zahl der Atome zum Ausdruck zu bringen, welche im Ganzen den Ring bilden, spricht man von *drei-, vier-, fünf-, sechs- und mehrgliedrigen Ringen.*

Viele heterocyclische Verbindungen sind bereits in den vorhergehenden Kapiteln abgehandelt worden, z. B. die *cyclischen Aether der Glycole und Thioglycole,* wie Aethylenoxyd, Diaethylendioxyd, Diaethylendisulfid, die *cyclischen Alkylenimide,* wie Tetramethylenimid oder Pyrrolidin, Diaethylendiimid oder Piperazin, die *cyclischen Ester von Oxy- und Amidosäuren,* wie Lactide, Lactone, Lactame, die *cyclischen Derivate zweibasischer Carbonsäuren,* wie Anhydride, Imide, Alkylenester, Alkylenamide u. a. m. (vgl. Bd. I: Ringförmige Verbindungen). Diese Körper schlossen sich, wie schon aus ihren Benennungen hervorgeht, zwanglos an bekannte Körperklassen mit offenen Ketten an; sie können mit Leichtigkeit aus Substanzen mit offenen Ketten gewonnen und im Allgemeinen ebenso leicht in solche wieder zurückgeführt werden. Im Folgenden sind dagegen eine Reihe von heterocyclischen Verbindungen beschrieben, welche ein abweichendes Verhalten insofern zeigen, als die ihnen zu Grunde liegenden Ringe sich meist nicht mehr auf einfache Weise aufspalten lassen. Derartige Ringe sind vielmehr Kerne, an die sich

---

[1]) vgl. Bischoff: Handbuch der Stereochemie S. 641.

[2]) Schliesslich sind in den Salzen von Dicarbonsäuren, Sulfocarbonsäuren, Disulfosäuren, Glycolen, zweiwerthigen Phenolen u. a. m. mit zwei- und mehrwerthigen Metallen auch Ringe vorhanden, in denen Glieder durch Metallatome gebildet werden.

Abkömmlinge anschliessen, die zu dem Grundkörper in ähnlichen Beziehungen stehen, wie die aromatischen Substanzen zum Benzol. Meist enthalten solche Ringe, wie das Benzol, mehrere ungesättigte Bindungen.

Man hat daher angenommen, dass in diesen Ringen wie beim Benzol eine besondere Bindungsweise, »potentielle Valenzen« (vgl. S. 34 und B. 24, 1761) vorhanden sind, welche die Beständigkeit verursachen. Werden die potentiellen Valenzen durch Addition von Wasserstoff oder dergl. gelöst, so entstehen gesättigte Substanzen mit »alicyclischem Character« (vgl. S. 2), die bezüglich ihrer Spaltbarkeit meist das gleiche Verhalten, wie die im Anschluss an die Fettkörper behandelten heterocyclischen Substanzen zeigen. Diese grundsätzliche Unterscheidung zwischen den beiden geschilderten Arten von Ringen trifft jedoch nicht in allen Fällen zu. Unter den Lactonen und zweibasischen Säureanhydriden und -imiden haben wir Verbindungen kennen gelernt, die der Aufspaltung durch $H_2O$-Aufnahme oder dergl. einen erheblichen Widerstand entgegensetzen; auf der anderen Seite lassen sich manche Substanzen, in denen man *potentielle* Bindungen annimmt, durch gewisse Reagentien sehr leicht aufspalten, so das Pyrrol durch Hydroxylamin zu Succinaldehyddioxim, das Glyoxalin durch Benzoylchlorid und Natron zu Dibenzoyldiamidoaethylen u. a. m.

Am beständigsten sind, wie unter den Kohlenstoffringen, auch unter den heterocyclischen Ringen die fünf- und sechsgliedrigen, von denen sich weitaus die meisten und wichtigsten der in diesem Abschnitt zu behandelnden Verbindungen ableiten. Die Neigung zur Bildung der sechsgliedrigen Ringe spricht sich auch in den Vorgängen der *Polymerisation* aus: Der Formaldehyd bildet durch Zusammentritt dreier Molecüle das sechsgliedrige Trioxy-methylen, der Acetaldehyd den sechsgliedrigen Paraldehyd, die Cyanverbindungen polymerisiren sich zu Derivaten eines sechsgliedrigen Ringes aus 3 C- und 3 N-Atomen u. s. f. (vgl. auch aromatische Polymerisation S. 37). Drei- und viergliedrige Ringe bilden sich meist nur schwierig und werden leicht gesprengt (S. 598). Ebenso sind die wenigen bekannten siebengliedrigen Ringe unbeständig. Vereinzelt sind auch Verbindungen bekannt geworden, in denen heterocyclische Ringe von 8 und mehr Gliedern anzunehmen sind.

Eine Betrachtungsweise nach Art der A. v. Baeyer'schen Spannungstheorie (S. 3), ist durch die verschiedenartige Natur der jeweilig in den Ring eintretenden Heteroatome erschwert. Gewisse Thatsachen können allerdings zu Vorstellungen über die räumlichen Beziehungen mancher Heteroatome führen. Das Thiophen, dessen Ring aus vier CH-Gruppen und einem S-Atom besteht, gleicht in hohem Maasse dem durch sechs CH-Gruppen gebildeten Benzol, das Thiazol, das aus drei CH-Gruppen, einem N- und einem S-Atom zusammengesetzt ist, gleicht ebenso dem Pyridin, welches fünf CH-Gruppen und ein N-Atom enthält, es scheint demnach, dass ein Schwefelatom die zweiwerthige Gruppe $_CH{=}CH_$ im Ring zu vertreten vermag:

| CH CH/\CH CH‖ \|CH CH | CH——S CH‖ \|CH \\ / CH | CH CH/\CH CH‖ \|CH N | CH——S CH‖ \|CH \\ // N |
|---|---|---|---|
| Benzol | Thiophen | Pyridin | Thiazol. |

Ferner ist es eine fast durchgängige Regel, dass ein N-Atom eine Methingruppe im Ring ohne wesentliche Lockerung der Ringbindung ersetzt. Denkt man sich eine Methingruppe des Benzols durch N ersetzt, so kommt man zum Pyridin, welches jenem an Ringfestigkeit kaum nachsteht, lässt man die Methingruppen des Pyrols nach einander durch 1, 2 und 3 N-Atome vertreten, so erhält man ebenfalls eine Reihe von Verbindungen ähnlicher Ringfestigkeit:

| CH=CH \| >NH CH=CH | CH=N \| >NH CH=CH | CH=N \| >NH N=CH | CH=N \| >NH N=N |
|---|---|---|---|
| Pyrrol | Pyrazol | Triazol | Tetrazol. |

Eine allgemeine Uebersicht über die zahlreichen heterocyclischen Ringsysteme kann man von zwei Gesichtspunkten aus gewinnen. Man gelangt zu *homologen Reihen*, indem man die Ringe mit gleichen Heteroatomen nach wachsender Zahl der C-Glieder zusammenstellt. Es ergeben sich so folgende Reihen von Ringen:

## Gruppirung heterocyclischer Ringsysteme nach homologen Reihen.

### a) Mit einem O-Glied:

| :C—C: \\O/ | :C—C—C: \\O/ | :C—C—C—C: \\O/ | :C—C—C—C—C: \\O/ |
|---|---|---|---|
| $H_2C—CH_2$ \\O/ Aethylenoxyd | $H_2C—CH_2—CH_2$ \\O/ Trimethylenoxyd | $H_2C—CH_2—CH_2—CH_2$ \\O/ Tetramethylenoxyd | $H_2C—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2$ \\O/ Pentamethylenoxyd |
| — | — | $H_2C—CH_2—CH_2—CO$ \\O/ Butyrolacton | $H_2C—CH_2—CH_2—CH_2—CO$ \\O/ Valerolacton |
| — | — | $OC—CH_2—CH_2—CO$ \\O/ Bernsteinsreanhydrid | $OC—CH_2—CH_2—CH_2—CO$ \\O/ Glutarsäureanhydrid |
| — | — | HC=CH—CH=CH \\O/ Furfuran | HC—CH—CO—CH=CH \\O/ Pyron |

## b) Mit einem S-Glied:

| :C—C: <br> \S/ | :C—C̈—C: <br> \S/ | :C—C̈—C̈—C: <br> \S/ | :C—C̈—C̈—C̈—C: <br> \S/ |
|---|---|---|---|
| $H_2C-CH_2$ <br> \S/ <br> [Aethylensulfid] | $H_2C-CH_2-CH_2$ <br> \S/ <br> [Trimethylensulfid] | $COOH.CH-CH_2-CH_2-CH.COOH$ <br> \S/ <br> Tetrahydrothiophendicarbonsäure | — |
| — | — | $CO-CH_2-CH_2-CO$ <br> \S/ <br> Sulfosuccinyl | — |
| — | — | $CH=CH-CH=CH$ <br> \S/ <br> Thiophen | $CH=CH-CH_2-C(CH_3)=CH$ <br> \S/ <br> Methylpenthiophen |

## c) Mit einem N-Glied:

| :C—C: <br> \N/ <br> · | :C—C̈—C: <br> \N/ <br> · | :C—C̈—C̈—C: <br> \N/ <br> · | :C—C̈—C̈—C̈—C: <br> \N/ <br> · |
|---|---|---|---|
| $CH_2-CH_2$ <br> \NH/ <br> [Aethylenimid] | $CH_2-CH_2-CH_2$ <br> \NH/ <br> Trimethylenimid | $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ <br> \NH/ <br> Tetramethylenimid, Pyrrolidin | $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ <br> \NH/ <br> Pentamethylenimid Piperidin |
| — | — | $CH_2-CH_2-CH_2-CO$ <br> \NH/ <br> Butyrolactam | $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CO$ <br> \NH/ <br> Valerolactam |
| $OC-CO$ <br> \NH/ <br> Oxalimid (?) | $OC-CH_2-CO$ <br> \NH/ <br> Malonimid <br> (C. 1898 II, 858) | $OC-CH_2-CH_2-CO$ <br> \NH/ <br> Succinimid | $OC-CH_2-CH_2-CH_2-CO$ <br> \NH/ <br> Glutarimid |
| — | — | $CH=CH-CH=CH$ <br> \NH/ <br> Pyrrol | $CH-CH=CH-CH=CH$ <br> \\N/ <br> Pyridin |

Bei den Ringen mit 2 Heteroatomen tritt schon eine Complication ein durch Isomerieen, welche durch die verschiedene Stellung der Heteroatome zu einander verursacht werden, z. B.:

## Ringe mit 2 N-Gliedern:

| :C<N.<br>\|<br>N. | :C—N.<br>\| \|<br>:C—N. | C̈—N.<br>:C< \|<br>C—N. | :C—C̈—N.<br>\| \|<br>:C—C—N. |
|---|---|---|---|
| Hydraziverbindungen Diazomethan | Dimethylaziaethan | Pyrazolgruppe | Pyridazingruppe |

Ringe mit 2 N-Gliedern:

<table>
<tr><td>—</td><td>.N—C:<br>| |<br>:C—N.<br>Aethylidenharnst.,<br>Dicyanverbindgn.</td><td>/C—N.<br>:C |<br>\N—C:<br>Glyoxalingruppe.<br>cycl. Harnstoffe</td><td>:C—N—C:<br>| |<br>:C—C—N.<br>Pyrimidingruppe<br>cycl. Harnstoffe</td></tr>
<tr><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>:C—N—C:<br>| |<br>:C—N—C:<br>Pyrazingruppe,<br>Diaethylendiimid.</td></tr>
</table>

Ringe mit einem O- und einem N-Glied:

<table>
<tr><td>/O<br>:C |<br>\N.<br>β-Benzaldoximaether</td><td>:C—O<br>| |<br>:C—N.<br>Betaïne</td><td>/C—O<br>:C |<br>\C—N.<br>Isoxazolgruppe</td><td>:C—C—O<br>| |<br>:C—C—N.<br>Orthoxazingruppe</td></tr>
<tr><td>—</td><td>—</td><td>/O—C:<br>:C |<br>\C—N.<br>Oxazolgruppe</td><td>:C—O—C:<br>| |<br>:C—C—N.<br>Metoxazingruppe<br>Pentoxazoline</td></tr>
<tr><td>—</td><td>—</td><td>—</td><td>C—O—C<br>| |<br>C—N—C<br>Paroxazingruppe</td></tr>
</table>

In den Reihen der Ringe mit drei und mehr Heteroatomen fallen naturgemäss die 3- und 4-gliedrigen Systeme aus, auch tritt die Verzweigung der Reihen durch Stellungsisomerieen der Heteroatome in noch höherem Maasse hervor, so dass die Beziehungen der Homologie häufig verdunkelt sind. Selbst bei den monoheteroatomigen Ringen tritt übrigens die Homologie meist nur bei den gesättigten (alicyclischen) Ringsystemen hervor, während die wichtigeren ungesättigten Systeme mit mehr aromatischem Character (s. o.) zum Theil sehr verschiedenes Verhalten zeigen; z. B. kommt in der homologen Reihe mit einem N-Glied die Gruppe des fünfgliedrigen Pyrrols neben die des sechsgliedrigen Pyridins zu stehen, obgleich die Vertreter dieser beiden Gruppen grosse Verschiedenheiten in ihrem Verhalten zeigen.

Zweckmässiger erweist sich daher eine Gruppirung der Ringsysteme nach der Zahl ihrer Ringglieder, wodurch sich im Allgemeinen nur Systeme annähernd gleicher Ringfestigkeit, die daher meist auch ähnliche Derivate bilden, nebeneinander reihen.

Demnach schliessen sich an die Gruppe der Ringe mit 3 Gliedern, die Gruppen der vier-, der fünf-, der sechs- und der mehrgliedrigen Ringe an. Jede dieser Gruppen zerfällt in Unterabtheilungen nach der Zahl der Heteroatome, so dass z. B. in der Gruppe der fünfgliedrigen heterocyclischen Ringe zunächst die monoheteroatomigen, darauf die di-, tri- und tetraheteroatomigen Systeme abgehandelt werden. Man kann dies als Gruppirung nach *isologen Reihen* bezeichnen:

## Gruppirung heterocyclischer Ringsysteme nach isologen Reihen.

### Dreigliedrige heterocyclische Substanzen:

| | | |
|---|---|---|
| :C—C:<br>\ O /<br>Aethylenoxyd | :C—C:<br>\ S /<br>[Aethylensulfid]<br>vgl. J. pr. Ch. [2] **56**, 445 | :C—C:<br>\ Ṇ /<br>Aethylenimid<br>Oxalimid |
| :C—N.<br>\ O /<br>$\beta$-Benzaldoximaether | :C—N.<br>\ S /<br>Thialdolanilin<br>(S. 85) | :C—N.<br>\ Ṇ /<br>Diazomethan,<br>Hydraziverbindungen |

### Viergliedrige heterocyclische Substanzen:

| | | |
|---|---|---|
| :C—C̈—C:<br>\ O /<br>Trimethylenoxyd | :C—C̈—C:<br>\ S /<br>— | :C—C̈—C:<br>\ Ṇ /<br>Trimethylenimid |
| :C—C̈—N.<br>\ O /<br>Betaïn | :C—C̈—O<br>\ S —<br>Thetine | :C—C̈—N.<br>\ Ṇ /<br>Dimethylaziaethan |
| — | :C—Ṅ—C:<br>\ S /<br>Alkyliden-$\psi$-thioharnstoffe | :C—Ṅ—C:<br>\ Ṇ /<br>Alkylidenharnstoffe,<br>Dicyanverbindungen (?) |

### Fünfgliedrige heterocyclische Substanzen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| :C—C̈—C̈—C:<br>\ O /<br>*Furfuran*gruppe<br>$\gamma$-Lactone, Bernsteinsäureanhydrid | :C—C̈—C̈—C:<br>\ S /<br>*Thiophen*gruppe<br>Sulfosuccinyl | :C—C̈—C̈—C:<br>\ Se /<br>Selenophengruppe | :C—C̈—C̈—C:<br>\ N· /<br>*Pyrrol*gruppe<br>$\gamma$-Lactame, Succinimid |
| :C—C̈—C̈—N.<br>— O /<br>*Isoxazol*gruppe | :C—C̈—C̈—N.<br>\ S /<br>Isobenzothiazol | — | :C—C̈—C̈—N.<br>\ N. /<br>*Pyrazol*gruppe |

## Fünfgliedrige heterocyclische Substanzen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| :C—C̈—O—C:<br>╲O╱<br>cycl. Aether und Ester des Glycols, Aldehyds, d. Kohlensäure u. Oxalsre<br><br>:C—C̈—Ṅ—C:<br>╲O╱<br>*Oxazol*gruppe | :C—C̈—S—C:<br>╲S╱<br>Aethyliden-aethylendisulfid<br><br>:C—C̈—Ṅ—C:<br>╲S╱<br>*Thiazol*gruppe | —<br><br>:C—C̈—Ṅ—C:<br>╲Se╱<br>Selenazolgruppe | :C—C̈—Ṅ—C:<br>╲Ṇ╱<br>*Glyoxalin*gruppe cycl. Harnstoffe |
| :C—C̈—Ṅ—Ṅ<br>╲O╱<br>Diazoanhydride<br><br>.N—C̈—C̈—N.<br>╲O╱<br>Furazangruppe<br><br>:C—Ṅ—C̈—N.<br>╲O╱<br>Azoxime<br><br>:C—Ṅ—Ṅ—C:<br>╲O╱<br>*Oxybiazol*gruppe | :C—C̈—Ṅ—Ṅ<br>╲S╱<br>Diazosulfide<br><br>.N—C̈—C̈—N.<br>╲S╱<br>Piazthiole<br><br>:C—Ṅ—C̈—N.<br>╲S╱<br>Azosulfime<br><br>:C—Ṅ—Ṅ—C:<br>╲S╱<br>*Thiobiazol*gruppe | :C—C̈—Ṅ—Ṅ<br>╲Se╱<br>Diazoselenide<br><br>.N—C̈—C̈—N.<br>╲Se╱<br>Piaselenole<br><br>—<br><br>— | :C—C̈—Ṅ—Ṅ<br>╲Ṇ╱<br>*Osotriazol*gruppe, Azimide<br><br>:C—Ṅ—Ṅ—C:<br>╲Ṇ╱<br>*Triazol*gruppen |
| .N—C̈—Ṅ—N.<br>╲O╱<br>vgl. B. 30, 2874. | .N—C̈—Ṅ—N.<br>╲S╱<br>Triazsulfole | — | :C—Ṅ—Ṅ—N.<br>╲Ṇ╱<br>*Tetrazol*gruppen |

## Sechsgliedrige heterocyclische Substanzen:

| | | |
|---|---|---|
| :C—C̈—C̈—C̈—C:<br>╲O╱<br>*Pyron*gruppe<br>Pentamethylenoxyd, δ-Lactone, Glutarsäure-anhydrid | :C—C̈—C̈—C̈—C:<br>╲S╱<br>*Penthiophen*gruppe | :C—C̈—C̈—C̈—C:<br>╲Ṇ╱<br>*Pyridin*gruppe<br>Pentamethylenimid (Piperidin)<br>δ-Lactame, Glutarimid |
| .C—C̈—C̈—C̈—N.<br>╲O╱<br>Carbonsreoximanhydride<br><br>:C—C̈—C̈—O—C:<br>╲O╱<br>cycl. Aether und Ester d. Trimethylenglycols, Aldehyds, der Kohlensäure, Malonsäure u. s. w. | —<br><br>:C—C̈—C̈—S—C:<br>╲S╱<br>Tetramethylendisulfide | :C—C̈—C̈—C̈—N.<br>╲Ṇ╱<br>*Pyridazin*gruppe<br><br>:C—C̈—C̈—Ṅ—C:<br>╲Ṇ╱<br>*Pyrimidin*gruppe |

## Sechsgliedrige heterocyclische Substanzen:

| | | |
|---|---|---|
| C̈—C̈—C̈—Ṅ—C:<br>\O/<br>*Pentoxazolin*gruppe<br>:C—C̈—O—C̈—C:<br>\O/<br>Diaethylenoxyd. cycl. Anhydride v. α-Oxysäuren<br>:C—C̈—Ṅ—C̈—C:<br>\O/<br>*Paroxazin*gruppe<br>:C—C̈—S—C̈—C:<br>\O/<br>Thiodiglycolsäure-anhydrid | :C—C̈—C̈—Ṅ—C:<br>\S/<br>*Penthiazolin*gruppe<br>:C—C̈—S—C̈—C:<br>\S/<br>Diaethylendisulfid<br>:C—C̈—Ṅ—C̈—C.<br>\S/<br>*Parathiazin*gruppe | :C—C̈—Ṅ—C̈—C:<br>\Ṇ/<br>*Pyrazin*gruppe |
| .N—C̈—C̈—C̈—N.<br>\O/<br>Azoxazinderivate<br>:C—Ṅ—C̈—C̈—N.<br>\O/<br>Benzenylamidoximessig-säureanhydrid<br>:C—O—Ċ—O—C:<br>\O/<br>Polymere Aldehyde | :C—C̈—C̈—Ṅ—N.<br>\S/<br>Diazthinderivate<br>:C—S—C̈—S—C:<br>\S/<br>Trithioaldehyde | .N—C̈—C̈—C̈—N.<br>\Ṇ/<br>*Osotriazin*derivate<br>:C—Ṅ—C̈—C̈—N<br>\Ṇ/<br>as-*Triazin*gruppe<br>:C—Ṅ—C̈—Ṅ—C:<br>\Ṇ/<br>Polym. Cyanverbindungn., *Kyanidin*gruppe |
| O—Ṅ—C̈—C̈—N.<br>\O/<br>Glyoximhyperoxyde | | .N—Ṅ—C̈—C̈—N.<br>\Ṇ/<br>*Osotetrazone*<br>*Phentetrazine*<br>:C—Ṅ—Ṅ—C̈—N.<br>\Ṇ/<br>*Tetrazin*gruppe |

Aehnlich wie vom Benzol das Inden, Naphtalin, Anthracen u. s. w., leiten sich auch von den heterocyclischen Ringen, soweit sie benachbarte C-Glieder besitzen, di- und polycyclische, *condensirte* Kerne ab, indem je zwei benachbarte C-Glieder noch an der Bildung von aromatischen Ringen, wie Benzol, Naphtalin, Phenanthren, Anthracen u. s. w. theilnehmen. Diese condensirten Kerne vereinigen im Allgemeinen die Eigenschaften des carbocyclischen mit denen des heterocyclischen Ringes in sich; falls ihnen nicht eigene Namen zuertheilt sind, wie der Indol-, Chinolin-

gruppe u. a., werden sie durch Vorsetzung der Silben Benzo- oder Phen-, Dibenzo- oder Diphen-, Naphto- u. s. f. vor den Namen des heterocyclischen Ringes bezeichnet.

Häufig lassen sich Substanzen mit derartigen condensirten Kernen unter Spaltung des heterocyclischen Ringes in Orthosubstitutionsproducte des Kohlenstoffkerns überführen, aus denen sie meist auch durch Verkettung dargestellt wurden: in anderen Fällen erweist sich jedoch der heterocyclische Ring, besonders gegen Oxydationsmittel, beständiger, so dass man durch Permanganatlösung u. dgl. die condensirten Kerne unter Zerstörung des Kohlenstoffringes zu Orthodicarbonsäuren der heterocyclischen Ringe oxydiren kann. Aus dem Acridin erhält man auf diese Weise Chinolindicarbonsäure, aus dem Chinolin eine Pyridindicarbonsäure, aus dem Benzoglyoxalin Glyoxalindicarbonsäure, aus Benzopyrro[ab]diazol Pyrro[ab]diazoldicarbonsäure, aus Phenazon Pyridazintetracarbonsäure u. a. m.

Sowohl die einfachen wie die condensirten heterocyclischen Verbindungen sind meist durch innere Condensation aus geeigneten fetten oder fettaromatischen Substanzen mit offener Kette gewonnen worden. Häufig sind dabei die Zwischenproducte, welche direct zum Ringe führen, wegen der grossen Neigung zur Bildung des letzteren nicht festzuhalten. Zur Bildung condensirter heterocyclischer Kerne eignen sich besonders Orthosubstitutionsproducte des Benzols und Naphtalins (vgl. S. 31 u. S. 529), welche das Ausgangsmaterial für eine ungemein grosse Anzahl hierher gehöriger Substanzen geliefert haben [1]).

Viele heterocyclische Substanzen finden sich auch in technischen und Naturproducten. Die grosse und wichtige Klasse der Pflanzenalkaloïde gehört hauptsächlich in die Gruppe des *Pyridins* und der Hydropyridine. *Pyridine* und *Pyrrole* finden sich im Steinkohlen- und Knochentheer, im Steinkohlentheer sind ferner *Thiophene* und das *Cumaron* enthalten, im Holztheer das *Furfurol* und andere Furfuranderivate. *Indole*, *cyclische Alkylenimide* und andere *Pyrrol*derivate finden sich unter den Fäulniss- und Spaltungsproducten des Eiweisses. Derivate des Indols sind auch der wichtige Pflanzenfarbstoff *Indigo* und dessen Verwandte. Manche der synthetisch gewonnenen heterocyclischen Verbindungen werden wegen ihrer färbenden oder therapeutischen Eigenschaften von der Technik im Grossen dargestellt: so die Farbstoffe der *Paroxazin-*, *Parathiazin-* und *Paradiazinreihe*, wie das *Resorufin*, das *Methylenblau*, *Toluylenroth*, *Safranin*, *Indanthren* u. s. w., die Farbstoffe der *Thiazolgruppe*, ferner die wichtigen Fiebermittel *Antipyrin* und Verwandte, welche in die Pyrazolgruppe gehören, das *Piperazin* oder Hexahydropyrazin u. a. m.

[1]) Vgl. Kühling: Stickstoffhaltige Orthocondensationsproducte. 1893.

## 1. Dreigliedrige heterocyclische Substanzen.

Dreigliedrige heterocyclische Verbindungen zeigen im Allgemeinen in noch höherem Maasse wie die carbocyclischen Substanzen der Trimethylenreihe (S. 3) »Ringspannung«, d. h. die Neigung, unter Ringspaltung Atome und Atomgruppen aufzunehmen. Sie bilden sich daher nur unter günstigen Verhältnissen, und manche Körper, denen man früher dreigliedrige heterocyclische Ringe zu Grunde legte, haben durch neuere Forschungen eine Verdoppelung ihrer Formeln erfahren oder sind als noch höhere Polymerisationsstufen erkannt worden.

### A. Monoheteroatomige dreigliedrige Ringe.

a) Mit einem O-Glied: **Aethylenoxyd** $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C}{H_2C} > O$; Darstellungsweise und Eigenschaften dieses Körpers wurden bereits bei den Fettkörpern im Anschluss an das Glycol (s. Bd. I) besprochen. Die Neigung des Aethylenoxyds zur Ringspaltung ist eine grosse, sodass es aus den Lösungen von Metallsalzen die Hydroxyde fällt unter Bildung von Glycolacidylhydrinen. Aehnlich verhalten sich substituirte Aethylenoxyde, wie *Tetramethylaethylenoxyd* (s. Bd. I), die *Glycidverbindungen* (s. Bd. I; II, 328), condensirte Kerne, welche den Ring des Aethylenoxyds enthalten wie *Tetrahydronaphtylenoxyd* (S. 557) und *Diketotetrahydronaphtylenoxyd* (S. 557) u. a. m.

b) Mit einem S-Glied: Das dem Aethylenoxyd entsprechende Aethylensulfid $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C}{H_2C} > S$ scheint nicht existenzfähig zu sein; man erhält statt seiner Polymere, wie $(C_2H_4S)x$ und $(C_2H_4S)_2$ Diaethylendisulfid (s. Bd. I). Vgl. auch Additionsproducte von Schwefel an Aethylen- und Acetylenbindungen B. **28**, 1635; **30**, 110.

c) Mit einem N-Glied: **Aethylenimid** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2} > NH$ ist die aus Bromaethylamin durch HBr-Abspaltung gewonnene, früher als Vinylamin (s. Bd. I) bezeichnete Base. Auch für das aus Oxaminsäure mit Phosphorchlorid gewonnene sogenannte **Oxalimid** ist die Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO} > NH$ bisher noch nicht widerlegt worden.

### B. Diheteroatomige dreigliedrige Ringe.

Aus C, N und O bestehende Ringe nimmt man in den Stickstoffaethern einiger Aldoxime an, wie in den n-**Alkylbenzaldoximen** $\genfrac{}{}{0pt}{}{RN}{C_6H_5CH} > O$ (S. 227), welche durch Säuren in Benzaldehyd und n-Alkylhydroxylamine zerlegt werden. Derselbe Ring findet sich wahrscheinlich in verschiedenen polycyclischen Substanzen, z. B. den Isatogenderivaten, wie **Isatogensäure** $C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{CO-C.COOH}{N=O}$ (S. 366), in den Reductionsproducten acidylirter o-Nitraniline mit Schwefelammon, wie $C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{NH-CCH_3}{N=O}$ (s. Benzimidazole) u. a. m.; vgl. auch

**Anthranil** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N}>O$, **Methylanthranil** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)}{N}>O$ u. **Anthroxanaldehyd** (S. 234, 263, 318). Ein aus C, N und S zusammengesetzter Ring findet sich in dem Thialdolanilin $C_6H_5N-CH.CH(OH).CH_3 \backslash S /$ (S. 85) u. ähnlich gebauten Körpern (vgl. Usèbe's Grün S. 478).

Hydrazi- und Azimethylengruppe: Besser bekannt sind Substanzen, welche Ringe aus 2 N- und einem C-Atom enthalten. Es gehören hierher die sog. Hydraziverbindungen, welche sich von dem hypothetischen Hydrazimethylen $\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>CH_2$ ableiten (Curtius, J. pr. Ch. [2] **44**, 169, 554). Hydraziverbindungen erhält man durch Einwirkung von Hydrazin auf o-Diketone und α-Ketoncarbonsäureester, wie Benzil, Diacetyl, Brenztraubenester: **Benzoylphenylhydrazimethylen** $C_6H_5.CO.C(C_6H_5)<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}$, F. 151⁰ unter Zers., **Diphenyldihydrazimethylen** $\genfrac{}{}{0pt}{}{HN}{HN}>C(C_6H_5)C(C_6H_5)<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}$, F. 147⁰. Carbonsäuren dieser Gruppe entstehen ferner durch Reduction der Diazofettsäureester: **Hydraziessigsäure** $\genfrac{}{}{0pt}{}{HN}{HN}>CH.COOH$ (siehe Band I), **Hydrazipropionsäuremethylester** $\genfrac{}{}{0pt}{}{HN}{HN}>C(CH_3)COOCH_3$, F. 82⁰. Das Kaliumsalz eines **Sulfohydraziessigesters** $\genfrac{}{}{0pt}{}{HN}{KO_3SN}>CH.CO_2C_2H_5$ wird durch Einwirkung von Kaliumsulfit auf Diazoessigester gewonnen (B. **28**, 1848). — Durch Oxydation werden die Hydraziverbindungen meist leicht in die um 2 H-Atome ärmeren Aziverbindungen übergeführt, beim Erhitzen entwickeln sie Stickstoff; über andere Umsetzungen s. l. c., l. c.

Von dem **Azimethylen** oder **Diazomethan** leiten sich die Diazoverbindungen der Fettreihe ab. Diazomethan wird gewonnen aus Nitrosomethylurethan durch Erwärmen mit methylalkoholischem Kali; Eigenschaften vgl. Bd. I. Es bildet sich auch durch Reduction von Methylnitramin (Bd. I; B. **29**, 961), ferner aus Methylchloramin $CH_3NCl_2$ (vgl. Bd. I) mit Hydroxylamin (B. **28**, 1682).

Als Abkömmlinge des Diazomethans sind die Diazofettsäuren zu betrachten: **Diazoessigester** (Bd. I), **Diazopropionsäureester** (Bd. I), **Diazobernsteinsäureester** (Bd. I), ferner die **Diazomethandisulfosäure** $\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>C(SO_3H)_2$ (Bd. I). Aromatische Abkömmlinge sind das **Diazoacetophenon** (S. 317), der **Azocampher** (S. 433); vgl. auch **Diazoindazole** und **Diazotetrazol**.

Diese Körper bilden den Uebergang zu dem isocyclischen Ringe des Diazoïmids oder der Stickstoffwasserstoffsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>NH$.

## 2. Viergliedrige heterocyclische Substanzen.

A. Monoheteroatomige viergliedrige Ringe: Dem Aethylenoxyd homolog ist das **Trimethylenoxyd** $CH_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>O$ (s. Bd. I), von dessen Eigen-

schaften wenig bekannt ist. Es gehören hierher noch die inneren Anhydride einiger aromatischen β-Oxycarbonsäuren, β-Lactone von der allgemeinen Formel $\begin{array}{l}:C-CO\\ \;\dot{}\qquad\;\dot{}\\ :C-O\end{array}$ (S. 326, 327). Vgl. auch **Dimethyläpfelsäurelacton** Bd. I.

Das dem Trimethylenoxyd entsprechende **Trimethylenimid** $CH_2<\begin{array}{c}CH_2\\CH_2\end{array}>NH$ (s. Bd. I) entsteht durch Erhitzen von Trimethylendiaminchlorhydrat neben β-Methylpyridin (s. d.)

B. Diheteroatomige viergliedrige Ringe:

1. Unter den Substanzen, welche viergliedrige Ringe mit 2 benachbarten Heteroatomen enthalten, sind die wichtigsten die cyclischen Salze, welche eine dem **Betaïn** (s. Bd. I) analoge Structur zeigen und daher unter dem Namen Betaïne zusammengefasst werden. Betaïne bilden alle diejenigen Carbonsäuren (vgl. auch Taurobetaïn Bd. I), welche in α-Stellung eine ammoniumhydroxydartige Gruppe enthalten: wie aus salzsaurem Trimethylglycocoll $ClN(CH_3)_3.CH_2.COOH$ das Betaïn $\begin{array}{l}(CH_3)_3N-CH_2\\ \qquad\quad O-CO\end{array}$, bildet sich aus Pyridinchloressigsäure $ClN(C_5H_5)CH_2COOH$: **Pyridinbetaïn** $\begin{array}{l}(C_5H_5)N-CH_2\\ \qquad\quad O-CO\end{array}$ (s. d.), aus Triphenylphosphinchloressigsäure $ClP(C_6H_5)_3CH_2COOH$: **Triphenylphosphorbetaïn** $\begin{array}{l}(C_6H_5)_3P-CH_2\\ \qquad\quad O-CO\end{array}$ (B. 27, 273), aus Methylaethylsulfidbromessigsäure $BrS(CH_3)(C_2H_5)CH_2COOH$ *Methylaethylthiobetaïn*, **Methylaethylthetin** $\begin{array}{l}(CH_3)(C_2H_5)S-CH_2\\ \qquad\qquad\quad O-CO\end{array}$ (s. Bd. I).

Viergliedrige Ringe mit 2 benachbarten N-Atomen enthalten: **Dimethylaziaethan** $\begin{array}{l}N{=}C(CH_3)\\ N{=}C(CH_3)\end{array}$ (s. Bd. I), welches aus aequimolecularen Mengen Hydrazinhydrat und Diacetyl entsteht, ferner vielleicht die sog. Azulmverbindungen, wie das **Hydrazulmin** und die **Azulmsäure** (s. Bd. I), welche durch Einwirkung von $NH_3$ auf Cyan gebildet werden.

2. Ringe mit abwechselnden C- und Heteroatomen liegen in den cycl. Alkyliden-, Carbonyl- und Thiocarbonyl-harnstoffen, -thioharnstoffen und -ψ-thioharnstoffen vor: **Methylenharnstoff** $CO<\begin{array}{c}NH\\NH\end{array}>CH_2$ (?; vgl. C. 1897 II, 737) und **Methylenthioharnstoff** $CS<\begin{array}{c}NH\\NH\end{array}>CH_2$ entstehen aus Harnstoff und Thioharnstoff mit Chlormethylalkohol (M. 12, 90), **Aethylidenharnstoff und -thioharnstoff** ebenso mit Acetaldehyd; **Methylendiphenyl-ψ-thioharnstoff** $C_6H_5N{:}C<\begin{array}{c}S\\N(C_6H_5)\end{array}>CH_2$ aus Diphenylthioharnstoff mit $CH_2J_2$ (S. 95), **Carbonylthiocarbanilid** $C_6H_5N{:}C<\begin{array}{c}S\\N(C_6H_5)\end{array}>CO$, F. 87°, aus Diphenylthioharnstoff und $COCl_2$ sowie durch Entschwefelung von **Thiocarbonylthiocarbanilid** $C_6H_5N{:}C<\begin{array}{c}S\\N(C_6H_5)\end{array}>CS$, F. 79°, dem Einwirkungsproduct von $CSCl_2$ auf Diphenylharnstoff (B. 25, 1459).

## 3. Fünfgliedrige heterocyclische Substanzen.

### A. Monoheteroatomige fünfgliedrige Ringe.

Furfuran, Thiophen (Selenophen), Pyrrol[1]).

Fünfgliedrige monoheteroatomige Ringe enthalten die Substanzen der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolgruppe, welche der Gemeinsamkeit ihrer Bildungsweisen und ihres Verhaltens gemäss eine nahe verwandte Familie bilden. Die Stammsubstanzen dieser Gruppen enthalten nach der gewöhnlichen Auffassungsweise eine Kette von 4 CH-Gruppen, welche durch O, S oder NH zum Ring geschlossen ist:

```
CH=CH\           CH=CH\           CH=CH\
 ·     >O         ·     >S         ·     >NH
CH=CH/           CH=CH/           CH=CH/
Furfuran         Thiophen         Pyrrol.
```

Die Grundkörper sowohl wie ihre zahlreichen Abkömmlinge zeigen grosse, die Thiophene namentlich überraschende Aehnlichkeit mit dem Benzol und dessen Derivaten, indem viele den Benzolkörpern, im Gegensatz zu den Fettsubstanzen, eigenthümliche Reactionen auch bei ihnen Geltung haben.

Bemerkenswerth ist die Bildung blauvioletter und violettrother Farbstoffe bei der Einwirkung von Isatin (S. 331) und Phenanthrenchinon (S. 561) mit Schwefelsäure auf Furfuran-, Pyrrol- oder Thiophenkörper.

Die gemeinsamen Bildungsweisen der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivate aus $\gamma$-Diketoverbindungen wurden im Anschluss an die letzteren (s. Bd. I; II, 319, 512) bereits mehrfach erwähnt: $\gamma$-Diketone geben durch $H_2O$-Abspaltung Furfurane, durch Einwirkung von $P_2S_5$ Thiophene, durch Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminen Pyrrole:

```
                               -H2O      CH=C----CH3
                          ------------>  |    >O
                         |               CH=C----CH3
                         |               Dimethylfurfuran
CH2—COCH3                |     P2S5      CH=C----CH3
|               - -      |------------>  |    >S
CH2—COCH3                |               CH=C----CH3
Acetonylaceton           |               Dimethylthiophen
                         |     NH3       CH=C----CH3
                          ------------>  |    >NH
                                         CH=C----CH3
                                         Dimethylpyrrol.
```

Die $\gamma$-Diketone reagiren dabei wie $\gamma$-Diolefinglycole, als deren cycl. Anhydride, Sulfide und Imide man die Furfurane, Thiophene und Pyrrole

---

[1]) Vgl. C. Paal: Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolsynthesen. Habilitationsschrift, Würzburg 1890.

auffassen kann. Auch aus Schleimsäure und Isozuckersäure u. a. erhält man durch Destillation für sich, mit BaS, oder Destillation der $NH_4$-Salze: Furfurane, Thiophene, Pyrrole.

Diese Synthesen stehen im Einklang mit den oben für das Furfuran, Pyrrol und Thiophen entwickelten Formeln. Indessen haben Versuche über das Lichtbrechungsvermögen von Thiophen (B. **20**, R. 103) das Vorhandensein von nur einer Doppelbindung in demselben wahrscheinlich gemacht. Aehnliches ergeben Versuche über die Verbrennungswärme des Thiophens (B. **18**, 1832). Man hat daher für dieses und für das analoge Furfuran und Pyrrol folgende Formeln in Vorschlag gebracht:

CH—CH>S, CH—CH>O, CH—CH>NH
CH—CH CH—CH CH—CH

Manche Bildungsweisen von Pyrrolkörpern, sowie der leichte Uebergang aller 3 Substanzgruppen bei der Oxydation in Maleïnsäurederivate (vgl. S. 607, 612, 618) lassen sich mit diesen Formeln gut vereinigen. Ueber Formeln wie

C—C S und C—C NH s. B. **24**, 1347, 1758. Ueber desmotrope Formeln
C—C C C

des Pyrrols s. S. 614.

Zur Unterscheidung der möglichen Isomerien unter den Derivaten bezeichnet man die Substituenten der Wasserstoffatome in den Methingruppen im Furfuran, Thiophen und Pyrrol, ähnlich wie im Benzol, mit Zahlen oder Buchstaben:

2 1 β α
CH=CH\ CH=CH\
| O oder | O
CH=CH/ CH=CH/
3 4 $\beta_1$ $\alpha_1$

Die Stellungen 1 und 4 sind gleichwerthig, ebenso die Stellen 2 und 3; erstere bezeichnet man auch als α-, letztere als β-Stellungen. Die C-Monosubstitutionsproducte des Furfurans, Thiophens und Pyrrols treten demnach in je zwei isomeren Modificationen: α- und β-Derivate, die C-Disubstitutionsproducte in 4 Modificationen: $\alpha\alpha_1$-, $\alpha\beta$-, $\alpha\beta_1$- und $\beta\beta_1$- Derivate, auf.

## 1. Furfurangruppe.

**Furfuran, Furan** $C_4H_4O$, Kp. 32°, wurde zuerst durch Destillation des Baryumsalzes der Brenzschleimsäure (S. 606) (Limpricht 1870; C. 1897 II, 268) gewonnen: $C_4H_3O.CO_2H = C_4H_4O + CO_2$, und ist im Vorlauf des Fichtenholztheeres enthalten. Es bildet eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Durch Natrium wird es nicht verändert und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Mit Isatin und Phenanthrenchinon bildet es Farbstoffe (s. o.). Mit Salzsäure reagirt es sehr heftig unter Bildung einer braunen amorphen Substanz ähnlich dem Pyrrolroth (S. 616). Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird von den Dämpfen grün gefärbt. Durch methylalkoholische Salzsäure kann Furfuran zum Tetramethylacetal des Succindialdehyds gespalten werden (Ch. Ztg. 1900, 857).

**Bromfurfurane** können aus den bromirten Brenzschleimsäuren oder durch directe Bromirung von Furfuran erhalten werden: mit überschüssigem Brom bilden sich Additionsproducte. **Dijodfurfuran**, F. 47°, aus dem Kaliumsalz der Dehydroschleimsäure mit Jod bei 100° (Am. Ch. J. **25**, 439).

β (?) -**Nitrofurfuran**, F. 28°, flüchtig mit Wasserdampf, entsteht durch Nitriren von Furfuran mit rauchender Salpetersäure in Essigsäureanhydrid — als Zwischenproduct scheint sich dabei ein aldehydartiger Körper (Nitrosuccinaldehyd ?) zu bilden (C. 1902 I, 1106). — Ein **Dinitrofurfuran**, F. 101°, entsteht durch Nitriren von Nitrofurfuran oder Nitrobrenzschleimsäure (S. 607).

α-**Aminofurfuran** ist in Form seiner Urethane $C_4H_3O[\alpha]NH.COOR$ aus dem Brenzschleimsäureazid (S. 607) durch Kochen mit den Alkoholen gewonnen worden; β-**Aminofurfuran** in Form seines Acetylderivates, F. 112°, aus Acetaminobrenzschleimsäure (S. 607) durch $CO_2$-Abspaltung. Die freien Amine konnten aus diesen Derivaten nicht erhalten werden, da sie beim Verseifen $NH_3$ abspalten (J. pr. Ch. [2] **65**, 38; C. 1903 II, 292).

α-**Methylfurfuran** $C_4H_3(CH_3)O$, Kp. 63°, ist das sog. *Sylvan*, das im Fichtenholztheer vorkommt, in welchem sich noch verschiedene andere Furfuranderivate finden; es kann auch aus dem Buchenholztheerkreosot gewonnen werden. Bei der Spaltung mit Salzsäure liefert es Lävulinaldehyd $CH_3COCH_2CH_2CHO$ (B. **31**, 37). αα,1-**Dimethylfurfuran** $C_4H_2(CH_3)_2O$, Kp. 94°, entsteht bei der Destillation von Carbopyrotritarsäure (S. 608) durch $CO_2$-Abspaltung, ferner aus Acetonylaceton durch wasserentziehende Mittel (S. 602). Mit verdünnter Salzsäure auf 170° erhitzt, bildet es wieder Acetonylaceton.

α,α1-**Phenylmethylfurfuran** $C_4H_2(C_6H_5)(CH_3)O$, F. 42°, Kp. 235° bis 240°, entsteht aus Acetophenonaceton (B. **17**, 915, 2759), es wird durch Natrium und Alkohol zu einer Tetrahydroverbindung reducirt. **Diphenylfurfuran**, F. 91°, aus Diphenacyl (B. **28**, R. 743; **26**, 1447). **Triphenylfurfuran**, F. 93°, aus Desylacetophenon (B. **21**, 2933; **26**, 61). **Tetraphenylfurfuran, Lepiden** (B. **22**, 2880), F. 175°, entsteht neben Benzil beim Erhitzen von Benzoïn mit Salzsäure auf 130° (S. 513). Das Acetat eines β-**Oxytriphenylfurfurans** $C(C_6H_5)_3(O.COCH_3)O$, F. 135°, erhält man aus Dibenzoylstyrol (S. 513) mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure (B. **31**, 1248).

**Furfurostilben** $C_4H_3O_CH{=}CH_C_4H_3O$, F. 101°, das Stilben der Furfuranreihe, entsteht durch Erhitzen des polymeren Thiofurfurols (B. **24**, 3591).

**Furfuralkohol** $C_4H_3O(CH_2.OH)$, wasserhelles Oel, Kp. 171° (Kp.$_{10}$ 69°), in Wasser sehr leicht löslich, verharzt schnell in wässriger und in saurer Lösung; ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird blaugrün gefärbt (empfindliche Reaction); er entsteht aus dem Aldehyd Furfurol durch Einwirkung von Natriumamalgam und Essigsäure, leichter durch Behandlung mit Natronlauge, wobei zugleich Furfurancarbonsäure gebildet wird: $2C_4H_3O.CHO + H_2O = C_4H_3O.CH_2(OH) + C_4H_3O.COOH$. Furfuralkohol findet sich in erheblicher Menge im *Kaffeeöl* aus geröstetem Kaffee; Diphenylcarbaminsäureester $C_4H_3O[CH_2OCON(C_6H_5)_2]$ [F. 98° (B. **35**, 1846, 1855). **Furfurylmethylaether** $(C_4H_3O).CH_2.O.CH_3$, Kp. 134–136° (B. **26**, R. 239). **Furfurylamin** $C_4H_3O.CH_2NH_2$, Kp. 146°, entsteht durch Reduction von Furfuronitril (S. 607) und von Furfurolhydrazon (S. 605).

Aldehyde: α-**Furfurol** oder **Furol** $C_5H_4O_3 = C_4H_3O.CHO$, Kp 162°, D. 1,163, der Aldehyd der Brenzschleimsäure entsteht durch Destillation von Kleie (*furfur*) (Fownes 1849), Zucker (Döbereiner

1831), Holz, sowie der meisten anderen Kohlenhydrate und Glycoside mit verdünnter Schwefelsäure, und kann in kleinsten Mengen mittelst der Rothfärbung durch Anilin oder Xylidin nachgewiesen werden (B. **20**, 541).

Quantitativ entsteht Furfurol bei der Destillation von Pentosen, wie Arabinose u. a., mit Salzsäure, worauf sich verschiedene Methoden der analytischen Bestimmung von Pentosen gründen (s. Bd. I) (B. **28**, R. 629); Glucuronsäure zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Furfurol, Wasser und $CO_2$ (B. **29**, R. 280).

Das Furfurol ist eine farblose an der Luft sich bräunende, aromatisch riechende Flüssigkeit, in Wasser mässig, in Alkohol sehr leicht löslich. Es zeigt alle Eigenschaften eines aromatischen Aldehyds, verbindet sich mit Bisulfiten, gibt mit Natriumamalgam Furfuralkohol, mit $Ag_2O$ Brenzschleimsäure, mit Kalilauge sowohl Alkohol als Säure: bei der Oxydation des Furfurols durch Wasserstoffsuperoxyd oder Sulfomonopersäure entstehen: Oxyfurfurole $C_4H_2O(OH)(CHO)$, welche mit Phenolen characteristische Farbreactionen geben (B. **33**, 3132).

Furfuraldoxim, F. 89°, Kp. 205°; Phenylhydrazon, F. 96°; Acetal $C_4H_3O.CH(OC_2H_5)_2$, Kp. 187° bis 190° (B. **29**, 1008).

Das Furfurol zeigt ferner *alle Condensationsreactionen des Benzaldehyds* (S. 223): 1. Mit Dimethylanilin bildet es einen, dem Malachitgrün (S. 473) entsprechenden grünen Farbstoff. 2. Mit Aldehyden (vgl. C. 1900 I, 607) und Ketonen der Fettreihe condensirt es sich zu in der Seitenkette ungesättigten Furfuranaldehyden und -ketonen. Die Reaction erfolgt leicht beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge (B. **13**, 2342). So entsteht mit Acetaldehyd **Furfuracroleïn** $C_4H_3O.CH:CH.CHO$, F. 51°, mit Aceton **Furfuraceton** $C_4H_3O.CH:CH.CO.CH_3$, mit Acetophenon **Furfural-mono-** und **-diacetophenon** und **Difurfuraltriacetophenon** (B. **29**, 2248). 3. Wie Benzaldehyd in Benzoïn geht Furfurol durch CNK in alkoholischer Lösung in **Furoïn** $C_{10}H_8O_4$, F. 135°, über: $2C_4H_3O.CHO = C_4H_3O.CH(OH).CO.C_4H_3O$, das sich dem Benzoïn (S. 499) durchaus ähnlich verhält. In alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft wird Furoïn zu **Furil** $(C_4H_3O)CO.CO(C_4H_3O)$ oxydirt, das dem Benzil (S. 500) entspricht, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in **Desoxyfuroïn** $(C_4H_3O)CH_2.CO(C_4H_3O)$ übergeführt (B. **28**, R. 992). Beim Erwärmen mit Kalilauge gibt Furil die der Benzilsäure (S. 493) analoge **Furilsäure** $(C_4H_3O)_2C(OH).COOH$. Ueber Condensationsproducte des Furoïns mit o-Diaminen u. a. vgl. B. **25**, 2843.

4. Durch Condensation mit Fettsäuren beim Erhitzen von Furfurol mit den Anhydriden und Natriumsalzen der Fettsäuren (vgl. Perkin'sche Reaction S. 354) entstehen Säuren des Furfurans mit ungesättigter Seitenkette. Aus Furfurol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Furfuracrylsäure: $C_4H_3O.CHO + CH_3.COONa = C_4H_3O.CH{=}CH.COONa + H_2O$. **Furfuracrylsäure** $C_7H_6O_3$, F. 141°, entsteht auch aus *Furfuralmalonsäure*, dem Condensationsproduct von Furfurol und Malonester (B. **24**, 143; **27**, 283; **31**, 2595); ähnlich wie Zimmtsäure (S. 356) tritt die Furfuracrylsäure in *allotropen Modificationen* (B. **28**, 129) auf. Durch Ringspaltung beim Erhitzen mit Salzsäure wird die Furfuracrylsäure in Acetondiessigsäure (s. Bd. I) übergeführt, durch Natriumamalgam zu **Furfurpropionsäure** (1) $C_4H_3O.CH_2.CH_2.COOH$, F. 51°, reducirt, die durch Bromwasser unter Sprengung des Furfuranrings in *Furonal-*

*dehyd* (2) übergeht, der schrittweise in Furonsäure (3), Hydrofuronsäure (4) oder Acetondiessigsäure und Pimelinsäure (5) übergeführt werden kann:

```
(1) CH=CH                      (2) CH.CHO                   (3)
    |   >O          ——→            |               ——→      CH.COOH
    CH=C—CH2.CH2.COOH              CH.CO.CH2.CH2.COOH       |
(5) CH2COOH                    (4) CH2.COOH           ↙     CH.CO.CH2.CH2.COOH
    |               ←——            |
    CH2.CH2.CH2 CH2.COOH           CH2.CO.CH2 CH2 COOH
```

Diese Ueberführung von Furfurol in n-Pimelinsäure beweist die $\alpha$-Stellung der Aldehydgruppe; vgl. auch Verallgemeinerung dieser Spaltung: B. **32**, 1176.

Aus Furfurol und Buttersäure entsteht **Furfurangelicasäure** $C_4H_3O.CH:C.(CH_2.CH_3).COOH$, F. 88°, welche mit Natriumamalgam **Furfurvaleriansäure** liefert. Mit Laevulinsäure condensirt sich Furfurol, je nachdem in sauren oder alkalischen Lösungsmitteln gearbeitet wird (vgl. S. 371) zu $\delta$- oder $\beta$- **Furfurallaevulinsäure** $C_4H_3O.CH:CH.CO.CH_2.CH_2.COOH$ oder $C_4H_3O.CH:C(COCH_3).CH_2.COOH$; letztere geht leicht unter *Benzolringbildung* in Acetooxycumaron über (S. 624). Aus Furfurol und Bernsteinsäure sind je nach den Bedingungen: **Furalbernsteinsäure** $(C_4H_3O)CH:C(CO_2H).CH_2CO_2H$, **Difuralbernsteinsäure** $(C_4H_3O)CH:C(CO_2H).C(CO_2H):CH(C_4H_3O)$ und **Difuralpropionsäure** $(C_4H_3O)CH:CH.C(CO_2H):CH(C_4H_3O)$ erhalten worden (B. **34**, 1626; C. **1904** I, 925).

5. Durch wässeriges Ammoniak wird Furfurol in das dem Hydrobenzamid (S. 225) analoge **Furfuramid** $(C_5H_4O)_3N_2$, F. 117°, übergeführt, das beim Kochen mit Wasser wieder in Furfurol und $NH_3$ zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge umgelagert wird in das isomere Furfurin, F. 116° (vgl. Glyoxaline).

$\alpha$-**Methylfurfurol** $C_4H_2(CH_3)O.CHO$, Kp. 184—186°, findet sich neben Furfurol im Holzöl (B. **22**, 608), ist ausserdem im sog. *Fucusol* enthalten, das durch Destillation von Varec mit Schwefelsäure gebildet wird. Weiter entsteht es durch Destillation von Rhamnose (s. B. I) mit Schwefelsäure, ähnlich wie Furfurol aus Arabinose (B. **22**, R. 752). Bei der Einwirkung von HCl und HBr auf Ketohexosen oder Cellulose (s. Bd. I) erhält man **Chlormethylfurfurol** und **Brommethylfurfurol** $(C_4H_2O)(CH_2Br)CHO$, F. 60°. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure gibt Chlormethylfurfurol: Methylfurfurol (C. **1901** II, 426; vgl. **1903** I, 421).

Ketone der Furfuranreihe: $\alpha$-**Acetylfurfuran** $C_4H_3O(COCH_3)$, F. 33°, $Kp_{10}$. 67°, findet sich im Holztheer und wird synthetisch durch Spaltung des Brenzschleimessigesters $C_4H_3O(COCH_2CO_2C_2H_5)$, $Kp._{10}$ **143°**, des Condensationsproductes von Brenzschleimester und Essigester, erhalten (C. 1898 I, 327; B. **33**, 492). $\alpha$-**Benzoylfurfuran** $C_4H_3O(COC_6H_5)$, $Kp._{19}$ **164°**, wird aus Brenzschleimsäurechlorid, Benzol und $Al_2Cl_6$ gewonnen (C. **1900** I, 299). $\alpha\alpha_1$ **Dibenzoylfurfuran** $C_4H_2O(COC_6H_5)_2$, F. 107°, aus Dehydroschleimsäurechlorid (S. 607) mit Benzol und $Al_2Cl_6$. $\alpha\alpha_1$-**Phenylmethyl-$\beta$-acetylfuran**, F. 57°, aus Phenacyldiacetylmethan (C. 1902 I, 1164).

Carbonsäuren des Furfurans: **$\alpha$-Furfurancarbonsäure**, (vgl. C. 1897 II, 268) **Brenzschleimsäure** $C_4H_3O.COOH$, F. **134°** unter Sublimation, entsteht aus Furfurol durch Oxydation und bei der Destillation von Schleimsäure oder Isozuckersäure, enthält daher das Carboxyl in $\alpha$-Stellung (vgl. a. C. 1900 I, 536).

Geschichte. Als Product der Destillation der Schleimsäure wurde die Brenzschleimsäure schon 1780 von Scheele beobachtet; Pelouze **1834** ermittelte ihre Zusammensetzung, die Constitutionsformel wurde von v. Baeyer aufgestellt.

Aethylester $C_4H_3O.COOC_2H_5$, F. 34°, Kp. 210°, Chlorid $C_4H_3O.COCl$, Kp. 170°, das Amid $C_4H_3O.CONH_2$ bildet mit $PCl_3$ Furfuronitril $C_4H_3O.CN$, das auch als Furfuraldoxim (S. 605) durch $H_2O$-Abspaltung entsteht. Anhydrid, F. 73° (B. **34**, 2505). Hydrazid, F. 80°; Azid, F. 62° (J. pr. Ch. [2] **65**, 20).

Mit Bromdampf bildet Brenzschleimsäure ein Tetrabromid $C_4H_3Br_4O.COOH$, das durch Chromsäure zu Dibrombernsteinsäure oxydirt wird. Beim Eindampfen von Brenzschleimsäure mit Bromwasser entsteht Fumarsäure; mit Ueberschuss von Brom- oder Chlorwasser entstehen Mucobrom- oder Mucochlorsäure (s. Bd. I). Durch Erhitzen des Tetrabromides oder Bromiren von Brenzschleimsäure in Eisessig entsteht **α-Brombrenzschleimsäure** $C_4H_2BrO.COOH$, F. 184° (B. **19**, R. 241). **β-Brombrenzschleimsäure**, F. 129°, wird aus zwei Dibrombrenzschleimsäuren (B. **17**, 1759) durch Behandlung mit Zink gewonnen.

β (?)-**Nitrobrenzschleimsäure** $C_4H_2(NO_2)O.COOH$, F. 185°, entsteht durch Nitriren von Sulfobrenzschleimsäure oder Dehydroschleimsäure (C. **1902** I, 907) und durch Oxydation von *Nitrofurfuronitroaethylen* $C_4H_2(NO_2)O.CH{:}CH.NO_2$ (B. **18**, 1362); Aethylester, F. 101°, aus Brenzschleimsäureester mit rauch. Salpetersäure und Essigsäureanhydrid, gibt durch Reduction mit Al-amalgam: **Aminobrenzschleimsäureester** $C_4H_2O(NH_2)CO_2C_2H_5$, dessen Acetylderivat durch Pottasche zu Acetaminobrenzschleimsäure verseift wird (C. **1902** II, 1097; **1903** II, 292).

**$\alpha,\alpha_1$-Furfurandicarbonsäure, Dehydroschleimsäure** $C_4H_2O.(COOH)_2$ entsteht beim Erhitzen von Schleimsäure oder Zuckersäure mit Salzsäure, conc. Bromwasserstoffsäure oder conc. Schwefelsäure, ist schwer löslich in Wasser und zerfällt beim Erhitzen in $CO_2$ und Brenzschleimsäure; die Ester sind sämmtlich fest und zeigen interessante Schmelzpunktsregelmässigkeiten: Dimethylester, F. 112°, $Kp_{15}$ 155°, Diaethylester, F. 47°, $Kp._{15}$ 168°, Chlorid, F. 80°. Im Gegensatz zur Brenzschleimsäure wird die Dehydroschleimsäure durch Na-amalgam leicht zu einer Dihydrosäure reducirt (C. **1901** II, 271; B. **34**, 3446). **$\alpha,\beta_1$-Furfurandicarbonsäure**, F. 266°, Dimethylester, F. 110°, entsteht aus Bromcumalinsäureester mit Kali (B. **34**, 1992):

$$\begin{matrix} CH\text{—}O\text{—}CO \\ ROOC\ddot{C}\text{—}CH{=}\ddot{C}Br \end{matrix} \xrightarrow{KOH} \begin{matrix} CH\text{—}O\text{—}CCOOH \\ HOCO\ddot{C}\text{———}\ddot{C}H \end{matrix}$$

Homologe Furfurancarbonsäuren entstehen synthetisch aus γ-Diketoncarbonsäuren durch $H_2O$-Abspaltung:

**α-Methylbrenzschleimsäure** $C_4H_2(CH_3)O.COOH$, F. 109°, wird aus Methylfurfurol durch Oxydation erhalten; ihr Chlorid, F. 28°, Kp. 202°, gibt beim Bromiren ein Dibromsubstitutionsproduct, das beim Behandeln mit Wasser **Aldehydobrenzschleimsäure** $C_4H_2O(COOH)(CHO) + H_2O$, F. 202°, liefert, die durch Oxydation in Dehydroschleimsäure (s. o.) übergeht (C. **1898** I, 933); durch Bromwasser wird die Methylbrenzschleimsäure zu Acetylacrylsäure $CH_3COCH{:}CH.COOH$ gespalten (B. **23**, 452).

**Uvinsäure, $\alpha,\alpha_1$-Dimethylfurfuran-β-carbonsäure, Pyrotritarsäure** $C_4H(CH_3)_2O.COOH$, F. 135°, entsteht 1. aus Acetonylacetessigester $CH_3.CO.CH_2.CH(CO_2R).COCH_3$ (Bd. I). 2. aus Carbopyrotritar- und Methronsäure (S. 608) durch $CO_2$-Abspaltung, 3. durch trockene Destillation von Weinsäure, 4. aus Brenztraubensäure durch längeres Kochen mit Barytwasser oder Natriumacetat (neben Uvitinsäure vgl. S. 309). Beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° wird sie in $CO_2$ und Acetonylaceton, beim raschen Erhitzen für sich in $CO_2$ und Dimethylfurfuran (S. 604) gespalten

$\alpha,\beta_1$-**Dimethylfurfuran-$\beta$-carbonsäure**, F. 122⁰, entsteht 1. ähnlich der $\alpha\beta_1$-Furfurandicarbonsäure (S. 607) aus Bromisodehydracetsäure (Bromdimethylcumalinsäure s. Bd. I) statt der erwarteten $\alpha,\beta_1$-Dimethyl-$\beta,\alpha_1$-furfurandicarbonsäure; 2. durch Condensation von Acetessigester mit Chloraceton; 3. aus dem Condensationsproducte von Acetondicarbonsäureester und Chloraceton, der $\beta_1$-**Methylfurfuran-$\alpha$-essig-$\beta$-carbonsäure** $C_4HO(CH_3)(CH_2.CO_2H)(CO_2H)$, F. 196⁰, durch Abspaltung von $CO_2$ (B. **35**, 1545). Die letztere Säure ist stellungsisomer mit der Methronsäure (s. u.).

$\alpha,\alpha_1$-**Methylphenylfurfuran-$\beta$-carbonsäure** $C_4H(CH_3)(C_6H_5)O.COOH$, F. 181⁰, aus Acetophenonacetessigester $C_6H_5.CO\ CH_2.CH(CO_2R)CO.CH_3$ (B. **17**, 2764), zerfällt beim Erhitzen in $CO_2$ und Methylphenylfurfuran.

$\alpha,\alpha_1$-**Dimethylfurfuran-$\beta,\beta_1$-dicarbonsäure, Carbopyrotritarsäure** $C_4O(CH_3)_2(COOH)_2$, F. 261⁰, entsteht aus Diacetbernsteinsäureester beim Kochen mit verd. $H_2SO_4$ (Knorr, B. **17**, 2864; **22**, 146). Die Carbopyrotritarsäure zersetzt sich bei höherer Temperatur in $CO_2$ und Pyrotritarsäure.

**Methronsäure**, *$\alpha$-Methylfurfuran-$\alpha_1$-essig-$\beta$-carbonsäure* $C_8H_8O_5$, F. **204⁰**, ist isomer mit Carbopyrotritarsäure und liefert durch $CO_2$-Abspaltung ebenfalls Pyrotritarsäure. Sie entsteht: **1.** aus Acetessigester und bernsteinsaurem Natron (B. **18**, 3410), eine Reaction, die man etwa folgender Art formuliren kann (G. Schroeter):

```
COOH.CH2 + CO(CH3)CH2CO2R                    COOH.C═C──CH3 + CH3CO2H
    |                                  →          |    >O
    CH2─COOH + CH2(CO2R)COCH3                  HC──C──CH2CO2H + HO.COCH3
```

In analoger Weise gibt Acetessigester und Brenzweinsäure Methylmethronsäure.

2. durch Condensation von Acetessigester mit Glyoxal neben der $CO_2$ ärmeren Sylvanessigsäure (B. **21**, R. 636; **22**, 152; A. **250**, 166).

Hydrofurfurane: Nur wenige Hydrofurfuranderivate sind durch Reduction von Furfuranen erhalten worden, z. B. Tetrahydro-$\alpha,\alpha_1$-methylphenylfurfuran $C_4H_6(CH_3)(C_6H_5)O$, Kp. 230⁰, aus Methylphenylfurfuran (S. 604), Tetrahydrodiphenylfurfuran (B. **23**, R. 744). Durch Reduction der Dehydroschleimsäure (S. 607) mit Na-amalgam bei 0° im $CO_2$-Strom erhält man die sog. $\alpha$-**Dihydro-$\alpha,\alpha_1$-furfurandicarbonsäure**:

```
CH─CHCO2H
|       >O   (?), F. 150°,
CH─CHCO2H
```

welche in alkalischer Lösung zu der $\beta$-(cistrans-) Form, F. 179⁰, umgelagert wird. Mit Brom verbinden sich diese Säuren zu Dibromiden, welche durch Behandeln mit Barytwasser Brenzschleimsäure liefern. Bei längerem Kochen mit Alkali liefern $\alpha$- und $\beta$-Säure $\gamma$-**Dihydrofurfurandicarbonsäure**

```
CH2─CHCO2H
|       >O   (?),
CH──CCO2H
```

im Gegensatz zu der $\alpha$- und $\beta$-Säure wird diese Säure durch Na-amalgam weiter zu **Tetrahydrofurfuran-$\alpha,\alpha_1$-dicarbonsäure** $C_4H_6O(CO_2H)_2$, $\alpha$-Form, F. 95⁰, $\beta$-Form, F. 124⁰, reducirt (C. 1901 II, 271).

Synthetisch durch Reduction von Erythrit entsteht **Dihydrofurfuran** $C_4H_6O$, Kp. 67⁰, welches durch $PCl_5$ in Furfuran übergeführt wird (Bull. soc. chim. **35**, 418). $\alpha$-**Methyldihydrofurfuran** $C_4H_5(CH_3)O$ entsteht aus Acetopropylalkohol (s. Bd. I u. B. **22**, 1196). $\alpha\alpha_1$-**Diphenyldihydrofurfuran** $C_4H_4(C_6H_5)_2O$, F. 89⁰, erhält man aus $\alpha$-Phenylcinnamenylacrylsäuredibromid (S. **514**) mit

Alkalien (A. **306**, 210). Weitere **Dihydrofurfuranderivate** wurden synthetisch aus α-Chlorcrotonsäureester und Chlorfumarsäureester durch Condensation mit Natracetessigester und Natriumbenzoylessigester erhalten (B. **29**, R. 859).

Tetrahydrofurfurane sind das Tetramethylenoxyd $\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ | \\ CH_2-CH_2\end{matrix}\!\!>O$ und dessen Abkömmlinge, welche sich aus αδ-Glycolen oder entsprechenden ungesättigten Verbindungen bilden (A. **303**, 168; C. 1899 II, 1109); Keto- und Diketotetrahydrofurfurane sind die γ-Lactone, wie Butyrolacton $\begin{matrix}CH_2-CO\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\!\!>O$, und die Anhydride der Bernsteinsäurereihe, wie $\begin{matrix}CH_2-CO\\ CH_2-CO\end{matrix}\!\!>O$ u. a. m.; metamer mit letzteren ist die Tetronsäure $\begin{matrix}CO-CH_2\\ CH_2-CO\end{matrix}\!\!>O$ (s. B. I) und ihre Abkömmlinge, sowie die α-Ketolactone der Formel: $\begin{matrix}CO.CO\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>O$, welche durch Condensation von α-Ketonsäuren mit Aldehyden erhalten werden (B. **31**, 2218).

## 2. Thiophengruppe[1]).

Das Thiophen $C_4H_4S$, seiner Constitution nach ein Analogon des Furfurans $C_4H_4O$, zeigt die grösste Aehnlichkeit mit dem Benzol; es kann als Benzol aufgefasst werden, in welchem eine der drei Acetylengruppen –CH:CH– durch Schwefel vertreten ist. Durch Ersetzung der H-Atome im Thiophen durch andere Elemente oder Gruppen leiten sich zahlreiche, den Benzolderivaten ganz analoge Verbindungen ab. Alle Thiophenverbindungen zeigen die Eigenschaft, beim Vermengen mit wenig Isatin und conc. $SO_4H_2$ (zweckmässig unter Zusatz eines Oxydationsmittels vgl. B. **37**, 1244) eine intensiv dunkelblaue Färbung, die sog. *Indopheninreaction*, zu geben (B. **16**, 1473).

Geschichte: Das Thiophen sowie die methylirten Thiophene sind stets Begleiter der technisch aus dem Steinkohlentheer gewonnenen Benzolkohlenwasserstoffe (s. u.), man hat daher vor der Entdeckung des Thiophens die Indopheninreaction für ein Kennzeichen der Benzolkohlenwasserstoffe gehalten. 1883 beobachtete V. Meyer an einem aus Benzoësäure dargestellten Benzolpräparat das Ausbleiben dieser Reaction, sowie dass dieselbe durch eine schwefelhaltige Beimengung des technischen Benzols hervorgerufen wird. Dies führte zur Entdeckung des Thiophens, dessen Constitution und nahe Beziehungen zum Furfuran und Pyrrol von demselben Forscher erkannt wurden. Ein schon längst entdecktes Thiophenderivat ist das Thionessal (Laurent, 1841), das indessen erst 1891 von Baumann und Fromm als Tetraphenylthiophen aufgefasst wurde.

Synthetische Bildungsweisen von Thiophenderivaten aus γ-Dicarbonylverbindungen sind bereits S. 602 besprochen worden. Hervorgehoben

[1]) V. Meyer: die Thiophengruppe (1888).

sei die leichte Umwandlung von $\gamma$-Ketonsäuren mit $P_2S_5$ in Oxythiophene; mit $P_2S_3$ entstehen durch Reduction der primären Oxythiophene: Thiophene (B. **19**, 551; **28**, 1495):

$$\begin{matrix} CH_2-COCH_3 \\ CH_2-COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH{=}C(CH_3) \\ CH{=}C(OH) \end{matrix}\!\!>\!S \longrightarrow \begin{matrix} CH{=}C(CH_3) \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!S$$

Laevulinsäure — 1,4-Oxythiotolen — 1-Thiotolen.

**Thiophen** $C_4H_4S$, Kp. 84°, $D_{23}$ 1,062 findet sich im Steinkohlentheer und Braunkohlentheer (B. **28**, 492), ebenso wie die Methylthiophene und zwar sind die einzelnen Thiophene, da sie dieselben Kochpunkte besitzen (S. 611), in den entsprechenden käuflichen Benzolkohlenwasserstoffen (gegen 0,6 pct.) enthalten: das Thiophen im Benzol, Methylthiophene im Toluol u. s. w. In reichlicher Menge entsteht das Thiophen durch Erhitzen eines Gemenges von bernsteinsaurem Natrium und Phosphortrisulfid (Volhard und Erdmann, B. **18**, 454).

$$\begin{matrix} CH_2-COONa \\ CH_2-COONa \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH{=}CH \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!S.$$

Auch andere Körper wie Crotonsäure, Buttersäure, Paraldehyd geben beim Erhitzen mit Phosphorsulfiden Thiophen; es entsteht ferner beim Leiten von Schwefelaethyl durch glühende Röhren, Leuchtgas über Pyrit ($FeS_2$), Acetylen oder Aethylen über kochenden Schwefel. Ebenso geben Olefinbenzole beim Erhitzen mit Schwefel phenylirte Thiophene, so Styrol: Diphenylthiophen, Stilben: Tetraphenylthiophen; Acetylendicarbonsäure liefert Thiophentetracarbonsäure (B. **28**, 1635; **30**, 110).

Aus dem technischen Benzol wird Thiophen durch Ausschütteln mit wenig conc. $SO_4H_2$ (4—10 pct.) gewonnen (B. **17**, 792), und kann demselben auch durch Kochen mit Quecksilberacetat entzogen werden, wobei das Thiophen als Thiophenquecksilberoxyacetat $C_4H_2S(HgOCOCH_3).HgOH$ gefällt wird; letzteres wird durch Kochen mit Salzsäure glatt in Thiophen und Quecksilberchlorid gespalten (B. **32**, 758).

Thiophen ist eine farblose benzolähnlich riechende Flüssigkeit. In einer Mischung fester Kohlensäure mit Aether erstarrt es krystallinisch. Durch Natrium wird es auch beim Kochen nicht verändert. Mit $SO_4H_2$ und Isatin gemengt gibt es eine dunkelblaue Färbung, ebenso mit Schwefelsäure und Phenanthrenchinon in Eisessig (Reaction von Laubenheimer B. **19**, 673).

Thiophen kann seiner Formel nach als cyclisches Diolefinsulfid aufgefasst werden; es zeigt jedoch nicht die Additionsfähigkeit normaler Alkylsulfide für Jodmethyl, Sauerstoff u. s. w. Durch Permanganat wird es leicht angegriffen. Durch Erhitzen mit Piperidin auf 200° wird das Thiophen unter Abspaltung des Schwefels in eine Base übergeführt, die durch Reduction *Tetramethylendipiperidin* $C_5H_{10}N(CH_2)_4NC_5H_{10}$ liefert (B. **28**, 2217).

Um einen Ueberblick über die weitgehende Analogie zu geben, welche zwischen den physikalischen Eigenschaften der Körper der *Thiophen*reihe und denen der *Benzol*reihe besteht, sind in der folgenden Tabelle die Koch- oder Schmelzpunkte einer Reihe von Vertretern beider Gruppen zusammengestellt, von denen die Benzolabkömmlinge früher, die Thiophenabkömmlinge im Nachfolgenden beschrieben sind:

| *Benzolreihe* | Kp. | *Thiophenreihe* | Kp. |
|---|---|---|---|
| Benzol (S. 42) | 80,5° | Thiophen | 84° |
| Toluol (S. 49) | 110,3° | Thiotolen | 113° |
| p-Xylol (S. 51) | 138° | 1,4-Thioxen | 135° |
| Isopropylbenzol (S. 52) | 153° | Isopropylthiophen | 154° |
| Diphenyl (S. 445) | 254° | Dithiënyl | 266° |
| Diphenylmethan (S. 455) | 261° | Dithiënylmethan | 267° |
| Chlorbenzol (S. 55) | 132° | α-Chlorthiophen | 130° |
| p-Dichlorbenzol (S. 56) | 172° | Dichlorthiophen | 170° |
| Brombenzol (S. 56) | 155° | α-Bromthiophen | 150° |
| Tetrabrombenzol (S. 56) | 329° | Tetrabromthiophen | 326° |
| p-Dinitrobenzol (S. 66) | 299° | Dinitrothiophen | 290° |
| Benzoësäure (S. 238) | 250° | α-Thiophencarbonsäure | 260° |
| Benzonitril (S. 250) | 191° | Thiophennitril | 190° |
| Acetophenon (S. 232) | 202° | Acetothiënon | 213° |
| Benzophenon (S. 460) | 307° | Thiënon | 326° |
| Zimmtsäure (S. 355) | F. 133° | Thiënylacrylsäure | F. 138° |

1. Homologe Thiophene. Homologe Thiophene entstehen, ausser auf synthetischem Wege aus γ-Dicarbonylverbindungen, nach Methoden ganz ähnlicher Art aus Thiophen, wie die entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe aus Benzol gebildet werden, so aus Jodthiophen und Jodalkyl mittelst Natrium, Thiophen mit Alkylbromiden und $Al_2Cl_6$ u. a. m. Das Verhalten der Thiophenhomologen bei der Oxydation u. s. w. entspricht demjenigen der Benzolhomologen.

**α-Methylthiophen**, **α-Thiotolen** aus Jodthiophen und Jodmethyl mit Natrium, gibt bei der Oxydation α-Thiophencarbonsäure. **β-Methylthiophen**, **β-Thiotolen**, aus brenzweinsaurem Natron und $P_2S_3$. Beide Thiotolene sind Begleiter des Steinkohlentheertoluols. Ebenso finden sich **Dimethylthiophene** oder **Thioxene** im rohen Xylol (B. **29**, 2560). **1,2-Dimethylthiophen**, Kp. 136°. **1,3-Dimethylthiophen**, Kp. 138°. **1,4-Thioxen**, Kp. 135°. **2,3-Dimethylthiophen**, Kp. 145°. **Isopropylthiophen**, Kp. 154°, entsteht aus Thiophen und Isopropylbromid mit Aluminiumchlorid.

**α-Phenylthiophen**, F. 41°, aus β-Benzoylpropionsäure (B. **19**, 3140), **$\alpha,\alpha_1$-Diphenylthiophen**, F. 153°, entsteht aus Diphenacyl mit $P_2S_5$ oder aus Styrol oder Zimmtsäure mit Schwefel (B. **28**, 890) neben **$\alpha,\beta_1$-Diphenylthiophen**, F. 119°, **Tetraphenylthiophen**, **Thionessal** $C_4(C_6H_5)_4S$, F. 184°, aus Thiobenzaldehyd durch Erhitzen, ferner aus Stilben und Schwefel (A. **38**, 320; B. **24**, 3310; **36**, 534), ähnlich wie Thiophen aus Aethylen und Schwefel.

**Dithiënyl** $C_4H_3S.C_4H_3S$, F. 83°, Kp. 266°, wird wie Diphenyl beim Leiten von Thiophendampf durch glühende Röhren gewonnen. Ein isomeres **α,α-Dithiënyl**, F. 33°, ist aus Thiophen durch Einwirkung von Schwefelsäure und aus α-Jodthiophen mit Silber (B. **27**, 2919; **28**, 2385) erhalten worden. **Dithiënylmethan** $(C_4H_3S)_2CH_2$, F. 43°, Kp. 267°, wird aus Thiophen und Methylal, **Thiënyldiphenylmethan** $(C_4H_3S).CH(C_6H_5)_2$, F. 63°, Kp. 335°, aus Thiophen und Benzhydrol dargestellt. **Thiënyltriphenylmethan** $(C_6H_5)_3C(C_4H_3)S$, F. 237°, aus Triphenylcarbinol und Thiophen mit $P_2O_5$; ebenso lassen sich die homologen Thiophene mit Triphenylcarbinol condensiren (B. **29**, 1402). **Dithiënylphenylmethan** $C_6H_5CH(C_4H_3S)_2$, F. 75°, ist durch Condensation von

Benzaldehyd und Thiophen gewonnen worden (B. **29**, 2205). as-**Dithiënylaethan** $CH_3CH(C_4H_3S)_2$, Kp. 270—280°, sym-**Dithiënylaethylen** $(C_4H_3S)CH:CH C_4H_3S$, F. 125°, s. B. **30**, 2041.

2. Halogenderivate: Chlor und Brom wirken auf Thiophene schon in der Kälte und zwar viel energischer als auf die Benzole ein, ebenso Jod bei Gegenwart von HgO. Alle Halogene treten zunächst in die α-Stellung. Durch Oxydation gebromter Thiophene mit stark abgekühlter conc. Salpetersäure entstehen unter Ringspaltung: Dibrommaleïnsäure, Bromcitraconsäure, Dibromacetylacrylsäure u. s. w. (B. **24**, 74, 1347).

α-**Chlorthiophen** $C_4H_3ClS$, Kp. 130°. **Dichlorthiophen** $C_4H_2Cl_2S$, Kp. 170°. **Tetrachlorthiophen** $C_4Cl_4S$, F. 36°, Kp. 220—240°. α-**Bromthiophen**, Kp. 150°. α,α1-**Dibromthiophen**, Kp. 211°, die Bildung des letzteren kann zur Abscheidung allen Thiophens aus thiophenhaltigem Benzol mittelst Brom dienen (B. **18**, 1490). **Tribromthiophen**, F. 29°, Kp. 260°. **Tetrabromthiophen** $C_4Br_4S$, F. 112°, Kp. 326°, bildet sich auch durch energische Bromirung substituirter Thiophene unter Verdrängung der Substituenten (B. **26**, 2457). α-**Jodthiophen** $C_4H_3JS$, Kp. 182° (J. pr. Ch. [2] **65**, 5).

3. Nitroderivate: Die Nitrirung des Thiophens durch Salpetersäure verläuft ebenfalls sehr energisch; zur Mässigung der Reaction leitet man mit Thiophendampf beladene Luft in rauchende Salpetersäure, wobei Mono- und Dinitrothiophen entstehen (B. **17**, 2648).

**Nitrothiophen** $C_4H_3(NO_2)S$, F. 44°, Kp. 225°. **Dinitrothiophen** $C_4H_2(NO_2)_2S$, F. 52°, Kp. 290°; die alkalische Lösung des letzteren wird durch Kalilauge dunkelroth gefärbt, die gleiche Färbung beim technischen Dinitrobenzol rührt von beigemengtem Dinitrothiophen her (B. **17**, 2778).

4. Amidoderivate: Die Reduction der Nitrothiophene findet weit schwieriger statt, als die der Nitrobenzole. Nitrothiophen wird durch Einwirkung von Zink und HCl auf die verdünnte alkoholische Lösung (B. **18**, 1490) in

**Amidothiophen, Thiophenin** $C_4H_3(NH_2)S$ übergeführt, ein hellgelbes, an der Luft verharzendes Oel; sein HCl-Salz bildet zerfliessliche Nadeln. Es lässt sich nicht diazotiren. Mit Salzen des Diazobenzols bildet Thiophenin gemischte Azofarbstoffe, wie $C_6H_5N:N.C_4H_2S.NH_2$ (B. **18**, 2316). Acetylamidothiophen $(C_4N_3S)NHCOCH_3$ erhält man auch aus Acetothiënonoxim $(C_4H_3S)C(NOH)CH_3$ (s. u.) durch Beckmann'sche Umlagerung (Ch. Ztg. **23**, 266). α-Thiënylurethan $(C_4H_3S)NHCO_2C_2H_5$, F. 48°, aus α-Thiophencarbonsäureazid (S. 613) mit Alkohol, wird bei der Verseifung zersetzt (J. pr. Ch. [2] **65**, 1).

5. Sulfosäuren: Thiophensulfosäuren entstehen wie Benzolsulfosäuren aus Thiophen und Schwefelsäure, jedoch muss die Einwirkung durch Verdünnen des Thiophens mit Petrolaether, Benzol (S. 610) oder dergl. gemässigt werden. Ferner werden Thiophensulfosäuren aus Thiënylketonen durch Verdrängung der Ketongruppen durch Sulforeste gewonnen (B. **19**, 674, 1620, 2623; **29**, 2562).

6. Oxythiophene: Oxythiophen ist nicht bekannt. α-**Oxy-α1-methylthiophen, Oxythiotolen** $C_4H_2(CH_3)(OH)S$ entsteht synthetisch aus Laevulinsäure (S. 610). α-**Thiënylsulfhydrat** $(C_4H_3S)SH$, Kp. 166°, wird durch Reduction des α-Thiophenylsulfosäurechlorides $(C_4H_3S)SO_2Cl$ gewonnen und findet sich im Rohproduct der Thiophendarstellung aus Bernsteinsäure und $P_2S_5$.

7. Aldehyde und Ketone: α-**Thiophenaldehyd** $C_4H_3S.CHO$, Kp. 198°, entsteht durch Erhitzen von Thiënylglyoxylsäure (S. 613), sowie aus Monochlor-

diketopentamethylen (S. 15) mit Schwefelwasserstoff; über Thiophenaldoxime s. B. **24**, 47; **25**, 2588. Schon durch den Sauerstoff der Luft gibt der Aldehyd: $\alpha$-Thiophencarbonsäure; mit wässeriger Kalilauge entsteht, wie beim Benzaldehyd und Furfurol, die Säure und der Alkohol: $2C_4H_3S.CHO + KOH = C_4H_3S.CO_2K + C_4H_3S.CH_2(OH)$; der $\alpha$-Thiophenalkohol, Kp. 207°, ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid condensirt sich der Thiophenaldehyd zu Thiënylacrylsäure $C_4H_3S.CH{:}CH.COOH$, F. 138°, welche der Zimmtsäure entspricht.

Ketonderivate des Thiophens entstehen sehr leicht aus Säurechloriden und Thiophen mittelst Aluminiumchlorid: **$\alpha$-Thiënylmethylketon,** *Acetothiënon* $C_4H_3S.COCH_3$, Kp. 213°, bildet durch Oxydation mit Chamäleon zunächst **Thienylglyoxylsäure** $C_4H_3S.CO.COOH$, F. 91°, dann $\alpha$-Thiophencarbonsäure. Ueber Condensationsproducte des Acetothiënons mit Oxalester vgl. B. **24**, 232, R. 627, 952. **Dithiënylketon,** *Thiënon* $CO(C_4H_3S)_2$, F. 88°, Kp. 326°, entsteht aus Thiophen und $COCl_2$, **Thiënylphenylketon** $C_4H_3S.CO.C_6H_5$, F. 55°, Kp. 360°, aus Thiophen, Benzoylchlorid und $Al_2Cl_6$. Ueber bromirte Thiophenketone s. B. **28**, 1804.

8. Thiophencarbonsäuren: Die Carbonsäuren des Thiophens werden wie die Benzolcarbonsäuren gewonnen: 1. durch Oxydation der Alkylthiophene mit alkalischem Chamäleon. Dabei entsteht aus $\alpha$-Aethylthiophen zunächst Thiënylglyoxylsäure (s. o.), welche weiter zur Thiophencarbonsäure oxydirt wird; 2. aus Jod-(Brom-)thiophenen mit Chlorkohlensäureester und Natrium, oder aus Thiophen mit Chlorkohlensäureester oder Harnstoffchlorid und $Al_2Cl_6$.

**$\alpha$-Thiophencarbonsäure** $C_4H_3S.COOH$, F. 126°, Kp. 260°, entsteht aus $\alpha$-Jodthiophen mit Chlorkohlensäureester und Na-amalgam, aus Propiothiënon $(C_4H_3S)COC_2H_5$ durch Oxydation mit Permanganat (J. pr. Ch. [2] **65**, 6), sowie auch beim Erhitzen von Schleimsäure mit Schwefelbaryum (vgl. S. 603). Ihr Nitril $C_4H_3S.CN$ entsteht durch Destillation von $\alpha$-Thiophensulfosäure mit CNK oder aus Thiophenaldoxim (s. o.) durch Wasserabspaltung (B. **25**, 1311); Aethylester, $Kp._{25}$ 115°, Hydrazid, F. 136°, Azid, F. 37° (J. pr. Ch. [2] **65**, 1). **$\beta$-Thiophencarbonsäure,** F. 136°, aus $\beta$-Methylthiophen. **1,2-Thiophendicarbonsäure** $C_4H_2S(COOH)_2$, F. 260° u. Zers., bildet ähnlich der Phtalsäure mit Resorcin ein *Fluoresceïn*. 1,3-Säure, F. 118°; 1,4-Säure sublimirt bei 300° und gibt bei der Reduction mit Natriumamalgam: **1,4-Tetrahydrothiophendicarbonsäure** $C_4H_6S.(COOH)_2$, F. 162°, welche ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen reducirt, und sich ganz ähnlich den Hydrophtalsäuren (S. 393) verhält (B. **19**, 3274). **Thiophentetracarbonsäuremethylester** $C_4(COOCH_3)_4S$, F. 127°, wird durch Erhitzen von Acetylendicarbonsäuremethylester mit Schwefel im Rohr auf 150—155° erhalten (B. **28**, 1635).

Aus zwei Thiophenkernen mit zwei gemeinsamen C-Gliedern besteht das

**Thiophten** $\begin{matrix} CH\text{——}C\text{——}CH \\ \ddot{C}H\text{—}S\text{—}\ddot{C}\text{—}S\text{—}\ddot{C}H \end{matrix}$, Kp. 225°, welches aus Citronensäure durch

Erhitzen mit $P_2S_3$ gebildet wird (B. **19**, 2444).

**3. Selenophen:** Den Thiophenen analog zusammengesetzt sind die Selenophene, welche an Stelle des Schwefels ein Selenatom enthalten.

Das **Selenophen** $\begin{matrix} CH{=}CH\diagdown \\ | \qquad\quad Se \\ CH{=}CH\diagup \end{matrix}$ selber ist noch nicht in reinem Zustande erhalten worden; es entsteht wahrscheinlich beim Durchleiten von Selenaethyl durch glühende Röhren (B. **18**, 1772). **$\alpha,\alpha_1$-Dimethylselenophen, Selenoxen**

$C_4H_2(CH_3)_2Se$, Kp. 153—155°, entsteht aus Acetonylaceton mit Phosphorselenid (B. **18**, 2255); es wird durch Isatin und $SO_4H_2$ carminroth gefärbt und gibt auch die Laubenheimer'sche Reaction (S. 610).

## 4. Pyrrolgruppe [1]).

Im Pyrrol $C_4H_5N$ ist die viergliedrige Kohlenstoffkette durch die zweiwerthige Imidgruppe zum Ring geschlossen. Es ist demnach ein secundäres Amin, hat indessen, ebenso wie seine Derivate nur schwach ausgeprägten basischen Character (vgl. S. 616). Andrerseits zeigen die Pyrrolkörper in ihrem Verhalten vielfach Aehnlichkeit mit den Phenolen, der Imidwasserstoff lässt sich leicht durch Kalium ersetzen. Auffallend ist die grosse Reactionsfähigkeit der Methinwasserstoffe im Pyrrol, welche mit gleicher und theilweise noch grösserer Leichtigkeit wie der Imidwasserstoff durch die verschiedensten Gruppen und Atome vertreten werden können. Die Constitution des Pyrrols, sowie seine Beziehungen zum Furfuran und Tiophen ergeben sich (S. 603) aus den synthetischen Bildungsweisen aus γ-Dicarbonylverbindungen.

Sehr bemerkenswerth ist die Umkehrung dieser Synthesen: die Spaltung des Pyrrolrings durch Einwirkung von Hydroxylamin, wobei Dioxime gebildet werden. So entsteht aus Pyrrol Succindialdoxim (B. **22**, 1968; Ch. Ztg. **24**, 857):

$$\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix} \!\!>\! NH + 2\,H_2N.OH = \begin{matrix} CH_2.CH{:}N.OH \\ | \\ CH_2.CH{:}N.OH \end{matrix} + NH_3.$$

Gleicherweise reagiren die homologen Pyrrole, wie α-Methylpyrrol, β-Isopropylpyrrol u. a. Man kann diese Spaltung zur Bestimmung der Stellung der Substituenten in den homologen Pyrrolen benutzen, indem die α-Alkylpyrrole Oxime von Ketonen geben, die β-substituirten dagegen Aldoxime, welche leicht in zweibasische Säuren übergeführt werden können (B. **24**, R. 649, 830).

Im Gegensatz zum Furfuran und Thiophen ist bei der Formulirung des Pyrrols die Möglichkeit einer Wasserstoffverschiebung gegeben, sodass neben der normalen Formel I die desmotropen Formeln II und III in Betracht kommen:

$$\text{I.}\ \begin{matrix} CH{-\!\!-}CH \\ \ddot{C}H.NH.\ddot{C}H \end{matrix} \qquad \text{II.}\ \begin{matrix} CH{=\!\!=}CH \\ \dot{C}H_2.N{:}\dot{C}H \end{matrix} \qquad \text{III.}\ \begin{matrix} CH_2{-\!\!-}CH \\ \dot{C}H{:}N.\ddot{C}H \end{matrix}$$

Von Formel II leitet sich zweifellos das Pentachlorpyrrol (S. 618) ab. Auch Nitroso-, Nitro- und Benzolazopyrrole (S. 618, 619,) sind vielleicht auf die Desmotropieformeln II und III zu beziehen. Vgl. auch Indol und Indolenin (S. 628).

Die Stellung von Substituenten in den Methingruppen des Pyrrols wird ähnlich wie beim Furfuran und Thiophen durch Zahlen 1, 2, 3, 4 oder Buchstaben α, $α_1$, β, $β_1$ bezeichnet (vgl. S. 603). Derivate, in denen das Imidwasserstoffatom ersetzt ist, werden als *n- (oder N-) Derivate*, von den *C-Derivaten* unterschieden.

---

[1]) Ciamician: Il Pirrolo ed i suoi derivati, Roma 1888.

Wie die Furfuranderivate wegen ihrer Beziehungen zu den Kohlehydraten (vgl. S. 605, 607), so besitzen die Pyrrole und Hydropyrrole physiologisches Interesse wegen ihrer Beziehung zu den Eiweisskörpern — vgl. Bildung von Pyrrolderivaten aus Thieröl (s. u.), aus Leim (s. u.), aus Blut- und Blattfarbstoff (Bd. I und Bd. II, S. 589) — und zu einigen Alkaloïden — vgl. Cocaalkaloïde und Nicotin (S. 622).

**Pyrrol**, Kp. 131°, $D._{20}$ 0,9752, hat seinen Namen erhalten wegen der Eigenschaft, einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan feuerroth (πυῤῥός) zu färben.

Es ist zuerst im Steinkohlentheer und im Knochentheer aufgefunden worden (Runge 1834, Anderson 1858) und findet sich auch in den Destillationsproducten bituminöser Schiefer.

Der von stark basischen Substanzen (wesentlich Pyridinbasen) befreite Theil des *Knochenöls* besteht aus Nitrilen von Fettsäuren, die durch Verseifen mit Kali abgetrennt werden, ferner aus Benzolkohlenwasserstoffen und Pyrrol mit seinen Homologen. Das Pyrrol wird aus dem bei 115—130° kochenden Theil des Oeles durch Ueberführung in festes Pyrrolkalium abgeschieden. Das durch Destillation von fettfreiem Knochenleim gewonnene Oel enthält fast nur Pyrrolkörper.

Synthetisch entsteht das Pyrrol 1. aus dem Ammoniumsalz der Zucker- oder Schleimsäure beim Destilliren oder besser Erhitzen auf 200° unter Glycerinzusatz; 2. Beim Durchleiten von Acetylen und Ammoniak durch glühende Röhren: $2C_2H_2 + NH_3 = C_4H_4.NH + H_2$; 3. aus verschiedenen Säureimiden und Lactamen, die man auch als Oxoderivate hydrirter Pyrrole betrachten kann (s. S. 622). So wird Succinimid durch Destillation mit Zinkstaub (oder Natrium) zu Pyrrol reducirt:

$$\begin{matrix} CH_2{-}CO \\ \dot{C}H_2{-}CO \end{matrix}\!>\!NH \xrightarrow{H} \begin{matrix} CH{=}CH \\ \dot{C}H{=}CH \end{matrix}\!>\!NH.$$

Succinimid und Dichlormaleïnimid geben beim Erhitzen mit $PCl_5$ perchlorirte Producte, welche bei der Reduction Tetrachlorpyrrol liefern, das sich über Tetrajodpyrrol (S. 618) in Pyrrol überführen lässt:

$$\underset{\text{Dichlormaleïnimid}}{\begin{matrix} CCl{-}CO \\ \| \\ CCl{-}CO \end{matrix}\!>\!NH} \xrightarrow{PCl_5} \left| \begin{matrix} \longrightarrow C_4Cl_5N \xrightarrow{H} \\ \text{Pentachlorpyrrol} \\ \longrightarrow C_4Cl_7N \xrightarrow{H} \\ \text{Heptachlorid} \end{matrix} \right| \longrightarrow \underset{\text{Tetrachlorpyrrol}}{\begin{matrix} CCl{=}CCl \\ \dot{C}Cl{=}CCl \end{matrix}\!>\!NH} \rightarrow \underset{\text{Jodol}}{\begin{matrix} CJ{=}CJ \\ \dot{C}J{=}CJ \end{matrix}\!>\!NH} \rightarrow \underset{\text{Pyrrol}}{\begin{matrix} CH{=}CH \\ \dot{C}H{=}CH \end{matrix}\!>\!NH}$$

Pyroglutaminsäure (s. Bd. I) gibt beim Erhitzen Pyrrol:

$$\begin{matrix} CH_2{-}CH{-\!\!-\!\!-}CO_2H \\ \dot{C}H_2{-}CO\!>\!NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH{=}CH \\ \dot{C}H{=}CH \end{matrix}\!>\!NH$$

Das Pyrrol bildet eine chloroformähnlich riechende, farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt. In Wasser ist es wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Mit Isatin und Schwefelsäure gibt es eine indigoblaue Färbung; ebenso mit Phenanthrenchinon u. a. (S. 602) (B. **17**, 142, 1034; **19**, 106). Das Pyrrol ist eine sehr schwache Base, die sich in ver-

dünnten Säuren langsam auflöst, durch starke Säuren aber sehr schnell verharzt wird. Die Lösungen in verdünnten Säuren lassen beim Erwärmen ein amorphes rothes Pulver von wechselnder Zusammensetzung fallen, das sog. **Pyrrolroth.** Die verharzende Wirkung von Säuren auf die Pyrrole beruht wahrscheinlich auf Polymerisationsvorgängen (B. **26**, 1711). Aus der aetherischen Lösung von Pyrrol fällt nämlich trockene Salzsäure: $(C_4H_5N)_3HCl$, welches als das Salz eines polymeren Tripyrrols $(C_4H_5N)_3$ betrachtet werden muss. Krystallinisches **Tripyrrol** gewinnt man durch Ausäthern der mit Ammoniak neutralisirten Lösungen von Pyrrol in verdünnter wässeriger Salzsäure. Beim Stehen polymerisirt sich das Tripyrrol weiter, beim Erhitzen aber zerfällt es in $NH_3$, Indol und Pyrrol nach folgender Gleichung (B. **27**, 476):

$$\begin{array}{l} CH{-}CH{-}CH{-}CH{-}CH{-}CH \\ \| \quad\ | \quad\ \ | \quad\ \ | \quad\ \ | \quad\ \ \| \\ CH\ \ CH{-}CH\ \ CH{-}CH\ \ CH \\ \quad \diagdown\!\diagup \qquad \diagdown\!\diagup \qquad \diagdown\!\diagup \\ \quad NH \qquad\ NH \qquad\ NH \end{array} = \begin{array}{l} CH{=}CH{-}C{-}CH \\ | \qquad\qquad\ \| \quad \| \\ CH{=}CH{-}C\ \ CH \\ \qquad\qquad \diagdown\!\diagup \\ \qquad\qquad NH \end{array} + \begin{array}{l} CH{-}CH \\ \| \qquad \| \\ CH\ \ CH \\ \ \diagdown\!\diagup \\ \ NH \end{array} + NH_3.$$

Sehr bemerkenswerth ist ferner der Uebergang vom Pyrrolring zum Pyridinring (s. d.). Durch Erhitzen von Pyrrolkalium oder Pyrrol und Natriumalkoholat mit Chloroform entsteht β-*Chlorpyridin:*

$$\begin{array}{l} CH{=}CH\diagdown \\ | \qquad\qquad\ \ NK \\ CH{=}CH\diagup \end{array} + CHCl_3 = \begin{array}{l} CH{=}CCl{-}CH \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ CH{=}CH{-}N \end{array} + KCl + HCl.$$

Ebenso gibt Bromoform: β-Brompyridin, Methylenjodid; Pyridin (B. **18**, 3316), Benzalchlorid: β-Phenylpyridin u. s. w. Die Alkylpyrrole geben mit Chloro- und Bromoform homologe β-Chlor- und Brompyridine (C. **1900** I, 817) und werden auch schon beim Erhitzen auf höhere Temperatur in Pyridine übergeführt.

**N-Derivate des Pyrrols:** Metallisches Kalium löst sich in Pyrrol unter Wasserstoffentwicklung auf zu

**Pyrrolkalium** $C_4H_4NK = \begin{array}{l} CH{=}CH\diagdown \\ | \qquad\qquad\ \ NK \\ CH{=}CH\diagup \end{array}$, das sich als krystallinische Masse abscheidet; es kann auch durch Kochen von Pyrrol mit festem KOH erhalten werden; durch Wasser wird es in KOH und Pyrrol dissociirt. Natrium wirkt viel schwerer ein wie Kalium.

Aus Pyrrolkalium entsteht eine Reihe von N-Derivaten des Pyrrols, die dadurch ausgezeichnet sind, dass sie beim Erhitzen in C-Derivate umgewandelt werden, ähnlich wie aus alkylirten Anilinen homologe Aniline entstehen (S. 75):

Mit Jodalkylen: n-**Alkylpyrrole** $C_4H_4{:}NR$, welche direct erhalten werden, wenn man in die Pyrrolsynthesen (S. 602) statt Ammoniak primäre Amine einführt, so durch Destillation von schleimsauren Alkyl- und Arylaminen n-**Methylpyrrol,** Kp. 113°, n-**Aethylpyrrol,** Kp. 131°, n-**Isoamylpyrrol,** Kp. 180--184°, n-**Phenylpyrrol**, F. 62°, n,β-**Pyridylpyrrol** $C_4H_4N.C_5H_4N$, Kp. 251°, aus schleimsaurem β-Amidopyridin (B. **28**, 1907).

Mit Acetylchlorid: n-**Acetylpyrrol** $C_4H_4{:}N.COCH_3$, Oel, Kp. 178°; wird neben Pyrrylmethylketon (S. 619) auch aus Pyrrol und Essigsäureanhydrid erhalten.

Mit Phosgen: n-**Carbonylpyrrol** $(C_4H_4N)_2CO$, F. 63°, Kp. 238°, welches durch Erhitzen in das isomere Dipyrrylketon $CO(C_4H_3{:}NH)_2$ umgewandelt wird.

Mit Chlorkohlensäureester: n-**Pyrrolcarbonsäureester** $C_4H_4{:}N.CO_2C_2H_5$, Kp. 180°, der mit $NH_3$ **Pyrrolcarbamid** $C_4H_4{:}N.CO.NH_2$ gibt.

Mit Chlorcyan: **n-Cyanpyrrol** $C_4H_4N.CN$, das sich leicht zu einem Melaminderivat polymerisirt.

n-Anilidoderivate der Pyrrole $C_4R_4N.NHC_6H_5$ sind synthetisch aus 1,4-Diketoverbindungen mit Phenylhydrazin erhalten worden (vgl. A. **289**, 312).

**C-Derivate des Pyrrols:** 1. C-Alkylpyrrole, homologe Pyrrole finden sich im Knochenöl; synthetisch entstehen sie a) aus Pyrrol und Alkoholen beim Leiten der Dämpfe über Zinkstaub; b) aus Pyrrol oder Pyrrolkalium beim Erhitzen mit Jodalkylen; dabei werden zunächst entstehende n-Alkylpyrrole in c-Alkylpyrrole umgelagert (s. o.); d) durch $CO_2$-Abspaltung aus den homologen Pyrrolcarbonsäuren (S. 619); durch directe Synthese aus γ-Diketonen wie Acetonylaceton u. a. (vgl. S. 602) mit $NH_3$.

Verhalten: Beim Schmelzen mit Kali geben die C-Alkylpyrrole die entsprechenden Pyrrolcarbonsäuren, während saure Oxydationsmittel, wie Chromsäure, unter Eliminirung α-ständiger Alkylgruppen Imide der Maleïnsäurereihe zu liefern scheinen (C. 1903 I, 838). Durch Säuren werden sie, wie das Pyrrol selbst, leicht verharzt. Aus den aetherischen Lösungen von Mono- und α,β-Dialkylpyrrolen fällt gasförmige HCl Verbindungen wie $[C_4H_3(CH_3).NH]_2$ HCl, $[C_4H_2(CH_3)_2NH]_2HCl$; diese Salze werden in wässriger Lösung durch verdünnte Schwefelsäure unter $NH_3$-Abspaltung in Alkylindole übergeführt. Die Reaction vollzieht sich unter Annahme einer ähnlichen Structur für polymere Alkylpyrrole wie oben für das Tripyrrol (S. 616) folgendermassen (B. **24**, 2562, **26**, 1711).

```
CH3C—CH—CH—CCH3       CH3C=CH—C—CCH3
  ||   |   |   ||    =     |     ||  ||     + NH3
CH3C  CH—CH  CCH3     CH3C=CH—C  CCH3
   \  /     \  /                 \  /
    NH       NH                   NH
 Tetramethyldipyrrol        Tetramethylindol.
```

**α-Methylpyrrol**, Kp. 148°, entsteht auch aus α-Methylpyrrolidin (S. 622) durch Destillation mit Zk-Staub (C. 1904 I, 40), **β-Methylpyrrol**, Kp. 143°; **α,β-Dimethylpyrrol**, Kp. 165°, sind alle drei aus Knochenöl gewonnen worden. **$\alpha,\alpha_1$-Dimethylpyrrol**, Kp. 165°, und **$\alpha,\beta_1$-Dimethylpyrrol**, Kp. 160°, aus ihren Dicarbonsäuren (S. 619); $\alpha,\beta_1$-Dimethylpyrrol wird durch Chromsäuremischung zu Citraconimid oxydirt (C. 1903 I, 838). **α-Aethylpyrrol**, Kp. 165°, und **α-Isopropylpyrrol**, Kp. 175°, entstehen auch durch Einwirkung von Aldehyd bezw. Aceton, mit Chlorzink auf Pyrrol; **$\alpha,\alpha_1$-Methylisopropylpyrrol** s. B. **30**, **434**. **α-Phenylpyrrol**, F. 129°, Kp. 272°, entsteht aus n-Phenylpyrrol (S. 616) durch Umlagerung beim Erhitzen (B. **28**, 1905). **$\alpha,\alpha_1$-Methylphenylpyrrol**, F. 101°. Synthese des **$\alpha,\alpha_1$-Diphenyl-n-tolylpyrrols** $C_4H_2(C_6H_5)_2NC_7H_7$, F. 181° s. B. **31**, 2718.

**Tetraphenylpyrrol**, F. 211°, aus Bidesyl (S. 513) mit $NH_3$ (B. **22**, 553). **α,β-Pyridylpyrrol**, F. 72°, entsteht durch Umlagerung von n,β-Pyridylpyrrol; das Jodmethylat seines n-Methylderivats ist identisch mit dem aus Nicotin (s. d.) gewonnenen *Nicotyrinjodmethylat* (B. **28**, 1912).

Mit aromatischen Aldehyden reagiren die niederen Pyrrole sehr heftig unter Verharzung und Farbstoffbildung, die höhermolecularen geben zum Theil unter Ersatz von Methin-Wasserstoff: $ArCH(Pyrr)_2$, aus n-Phenylpyrrol und Benzaldehyd entsteht $(C_4H_3N.C_6H_5):CHC_6H_5$ (B. **35**, 1647).

2. Halogensubstitutionsproducte: Halogene wirken sehr energisch auf die Pyrrolkörper ein. Man muss, um Verharzung zu vermeiden, mit sehr verdünnten Lösungen arbeiten. Auch dann werden meist sämmtliche verfügbaren H-Atome des Pyrrolkerns sofort ersetzt. Chlor und Brom in alkalischer Lösung oxydiren zugleich das Pyrrol und führen es in Dichlor- bezw. Dibrommaleïnimid über (S. 603).

Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid $SO_2Cl_2$ (1 und 2 Mol.) auf aetherische Pyrrollösung scheinen zunächst Mono- und Dichlorpyrrol als sehr unbeständige Flüssigkeiten zu entstehen; mit 4 Mol. $SO_2Cl_2$ bildet sich Tetrachlorpyrrol, durch weitere Einwirkung wird auch das fünfte H-Atom substituirt: es entsteht Pentachlorpyrrol, das auch aus Succinimid und Dichlormaleïnimid mit $PCl_5$ gewonnen wurde und beim Kochen mit Wasser wieder Dichlormaleïnimid liefert; das Pentachlorpyrrol hat daher die Formel: $\begin{matrix} CCl-CCl \\ \ddot{C}Cl-CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!N$ und leitet sich von einer Desmotropieformel des Pyrrols (vgl. S. 614) ab (A. **295**, 82; C. **1902** II, 522, 901).

**Tetrachlorpyrrol** $CCl_4NH$, F. 110° u. Z., sublimirbar, weisse Nadeln, die sich nach kurzer Zeit unter freiwilliger Zersetzung schwärzen, gibt mit JK Jodol (s. u.).

**Pentachlorpyrrol** $C_4Cl_5N$, gelbliches Oel, Kp. 209° ($Kp._{10}$ 90,5°), wird durch Erhitzen mit $PCl_5$ in das Heptachlorid $C_4Cl_7N$ übergeführt, welches ebenso wie das Pentachlorpyrrol durch Reduction Tetrachlorpyrrol liefert.

**Tetrachlor-n-phenylpyrrol** $C_4Cl_4{:}NC_6H_5$ entsteht neben Dichlormaleïnanildichlorid $(CCl_4O){:}NC_6H_5$ aus Succinanil mit $PCl_5$ (s. Bd. I).

**Chlortribrompyrrol** $CClBr_3NH$ und **Dichlordibrompyrrol** aus Pyrrol mit $SO_2Cl_2$ und Brom (C. **1903** I, 587). **Tetrabrompyrrol** vgl. C. **1901**, I, 1323.

**Jodol, Tetrajodpyrrol,** $C_4J_4{:}NH$, gelbbraune Prismen, F. 140° u. Z., wird am besten dargestellt durch Einwirkung von Jod auf Pyrrol bei Gegenwart von Alkali; es ist geruchlos und wird zufolge seiner dem Jodoform ähnlichen Wirkung als *Antisepticum* angewendet (B **20**, R. 220).

3. Nitroso- und Nitropyrrole: Da das Pyrrol und seine Homologen durch Säuren leicht verharzt werden, sind diese Derivate nur auf Umwegen darstellbar und zum Theil leicht zersetzlich. Durch Einwirkung von Amylnitrit und Na-aethylat geben Pyrrol und die Homologen mit freier Methingruppe in β-Stellung Na-Salze von β-Isonitrosopyrrolen: $N\!\!<\!\!\begin{matrix} CH-C{:}NONa \\ CH=\dot{C}H \end{matrix}$, die sich also von der Desmotropieformel III des Pyrrols (S. 614) ableiten:

**Isonitrosopyrrolnatrium** $(C_4H_3N){:}NONa$, $\alpha,\beta_1$- und $\alpha\alpha_1$-**Dimethylisonitrosopyrrolnatrium** s. C. **1902** II, 704; **1904** I, 1150; $\alpha\alpha_1$-Dimethylisonitrosopyrrol wird durch Hydroxylamin (vgl. S. 614) zu dem Trioxim des Triketons $CH_3CO.CO.CH_2.COCH_3$ aufgespalten. $\alpha\alpha_1$-**Diphenyl-** und $\alpha\alpha_1\beta$-**Triphenylisonitrosopyrrol,** goldgelbe Nadeln, s. C. **1901** II, 778.

**Nitropyrrolnatrium** $(C_4H_3N){:}NOONa$ (?) an der Luft spontan verbrennend, aus Pyrrol, Aethylnitrat und Natrium s. C. **1903** II, 121.

**Dinitropyrrol** $C_4(NO_2)_2H_2NH$, F. 152°, entsteht aus Pyrrylmethylketon, **Dinitrodibrompyrrol** $C_4Br_2(NO_2)_2NH$, aus Dibrompyrroldicarbonsäure; es zersetzt sich sehr leicht unter NO-Abgabe in Dibrommaleïnimid.

**Mononitrotrijodpyrrol** $C(NO_2)J_3NH$ und **Dinitrodijodpyrrol** $C_4(NO_2)_2J_2NH$, goldgelbe Nadeln, mit Alkalien Salze bildend, aus Jodol mit rauchender Salpetersäure in Essigsäure (C. **1901** I, 946).

4. Pyrrolazoverbindungen: Bei der Einwirkung von Benzoldiazosalzen auf Pyrrol und Homologe entstehen durch Eintritt von 1 und 2 Mol. der Diazoverbindungen **Azo-** und **Disazo**verbindungen, welche den Azofarbstoffen der Benzolklasse ganz analog sind (B. **19**, 2251) (S. 128): **Pyrrolazobenzol** $(C_4H_3NH)N:NC_6H_5$ und **Pyrroldisazobenzol** $(C_4H_2NH)(N:NC_6H_5)_2$; Constitution und Verhalten s. C. **1901** I, **1323**; **1903** I, 839.

5. Pyrrolaldehyde: Es ist bisher nur der α-**Pyrrolaldehyd** $(C_4H_3NH)CHO$, F. 45°, durch Einwirkung von Chloroform und wässriger Kalilauge auf Pyrrol (vgl. Synthese der Phenolaldehyde S. 275) erhalten worden, Oxim, F. 164°, Phenylhydrazon, F. 139°; bei der Oxydation gibt der Aldehyd α-Pyrrolcarbonsäure (B. **33**, 536).

6. Pyrrolketone werden durch Erhitzen der Pyrrole mit Säureanhydriden neben den n-Acidylpyrrolen (S. 616) erhalten, aus denen sie auch durch intramoleculare Umlagerung entstehen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geben die C-Acetylpyrrole Pyrrylglyoxylsäuren, die durch schmelzendes Kali in Pyrrolcarbonsäuren übergeführt werden. Mit Benzaldehyd condensiren sie sich zu sehr characteristischen Cinnamylketonen, z. B. $C_4H_3NH.CO CH:CHC_6H_5$.

α-**Pyrrylmethylketon** $C_4H_3NH.COCH_3$, F. 90°, Kp. 220°, Oxim, F. 146°; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gibt das Keton **Pyrrylglyoxylsäure** $C_4H_3NH.CO.COOH$, F. 75° u. Z. **Pyrryldimethyldiketon** $C_4H_2NH(COCH_3)_2$, F. 162°, gibt bei der Oxydation **Carbopyrrylglyoxylsäure** $C_4H_2NH(COOH)COCOOH$. **Dipyrrylketon** $CO(C_4H_2NH)_2$, F. 100°, entsteht neben **Pyrroylpyrrol** $C_4H_3NH.CONC_4H_4$, F. 63°, durch Erhitzen von n-Carbonylpyrrol (S. 616).

7. Pyrrolcarbonsäuren: Die Pyrrolcarbonsäuren gleichen den Phenolcarbonsäuren (S. 281) und entstehen nach ganz ähnlichen Reactionen wie diese: 1. durch Oxydation der homologen Pyrrole beim Schmelzen mit Kali; 2. Einwirkung von $CO_2$ auf Pyrrolkalium: $C_4H_4NK + CO_2 = C_4H_3(CO_2K)NH$; 3. aus Pyrrolen mit Tetrachlorkohlenstoff und alkohol. Kali.

Synthetisch werden die Ester der homologen Pyrrolcarbonsäuren gewonnen: 4. aus γ-Diketocarbon- und -dicarbonsäureestern mit alkohol. Ammoniak; das $NH_3$ kann hierbei ersetzt werden durch primäre Amine, Amidosäuren, Hydroxylamin, Phenylhydrazin ($R = H, CH_3, OH, NHC_6H_5, CH_2COOH$ u. s. f.):

$$\begin{array}{l} CO_2C_2H_5CH\text{—}COCH_3 \\ CO_2C_2H_5\dot{C}H\text{—}COCH_3 \end{array} \xrightarrow{NH_2R} \begin{array}{l} CO_2C_2H_5C{=}C\text{—}CH_3 \\ CO_2C_2H_5\dot{C}{=}C\text{—}CH_3 \end{array} \!>\! NR .$$

5a. Durch Reduction eines Gemisches von Isonitrosoacetessigester mit Acetessigester:

$$\begin{array}{c} CH_3CO \\ CO_2R\dot{C}:NOH \end{array} \xrightarrow{H} \begin{array}{c} CH_3CO \\ CO_2R\dot{C}HNH_2 \end{array} + \begin{array}{c} CH_2CO_2R \\ \dot{C}OCH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3C\text{——}CCO_2R \\ CO_2R\ddot{C}.NH.\ddot{C}CH_3 \end{array} .$$

Nach diesem Schema sind eine grössere Anzahl von Pyrrolcarbonsäuren und auch andere Pyrrolderivate dargestellt worden, so aus Isonitrosoacetondicarbonester und Acetondicarbonester: **Pyrrol-αβ₁-diessig-α₁β-dicarbonsäureester**, aus Isonitroso- (oder Amido-) acetophenon und Acetessigester: **αβ₁-Methylphenylpyrrol-β-carbonsäureester**, aus Isonitroso- (oder Amido-) acetophenon und Acetondicarbonsäureester: **β₁-Phenylpyrrol-αβ-essigcarbonsäureester**, aus Isonitrosoacetylaceton und Acetylaceton: **αβ₁-Dimethyl-βα-diacetylpyrrol**, aus Isonitrosodesoxybenzoïn und Acetessigester: **αα₁β₁-Methyldiphenylpyrrol-β-carbonsäureester** u. a. m. (B. **35**, 2998).

5b. Dieser Methode ähnlich ist die Bildung von Pyrrolcarbonsäuren und β-Amidocrotonsäureester mit α-Ketolen bez. α-Diketonen und Reductionsmitteln:

$$\begin{matrix} CO_2RCH \\ CH_3\ddot{C}NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} COC_6H_5 \\ \dot{C}H(OH)C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO_2RC\text{——}CC_6H_5 \\ CH_3\ddot{C}.NH.\ddot{C}C_6H_5 \end{matrix},$$

aus dem Condensationsproducte des Aminocrotonsäureesters mit Dioxobernsteinsäureester (Bd. I) durch Reduction mit Zinkstaub entsteht α-**Methylpyrroltricarbonester** (B. **35**, 1545).

Beim Erhitzen spalten die Pyrrolcarbonsäuren leicht $CO_2$ ab und gehen in die entsprechenden Pyrrole über.

α-**Pyrrolcarbonsäure** $C_4H_3NH.COOH$, F. 192° u. Z., entsteht in Form ihres Amids, F. 176°, neben Pyrrol beim Erhitzen von schleimsaurem Ammoniak. Hydrazid, F. 232°; Azid $C_4H_3NH.CON_3$ wird durch Kochen mit Alkohol in α-Pyrrylurethan $(C_4H_3NH)NH.CO_2C_2H_5$, F. 56°, übergeführt, das ebensowenig wie die Urethane des Furfuran- und Thiophenamins (S. 604, 612) zu Pyrrolamin verseift werden kann (C. 1902 I, 1229). Ein cyclisches Doppelsäureamid der α-Pyrrolcarbonsäure ist das **Pyrocoll** $CO<^{NC_4H_3}_{C_4H_3N}>CO$, F. 268°, das bei der Destillation von Leim (κόλλα) gebildet wird, und auch beim Erwärmen von α-Pyrrolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht. Durch Erhitzen des Pyrocolls mit $PCl_5$ wird ein Perchlorid $(C_4Cl_3NCO)_2$ erhalten, das unter Aufnahme von 8 weiteren Chloratomen in das Chlorid $(C_4Cl_7NCO)_2$ übergeht; letzteres gibt bei der Reduction Tetrachlorpyrrol.

β-**Pyrrolcarbonsäure**, F. 162°, aus β-Methylpyrrol durch schmelzendes Kali.

**Methylpyrrolcarbonsäuren** $C_4H_2(CH_3)NH.COOH$, α-Säure, F. 169°, β-Säure, F. 142°. α,α₁-**Dimethylpyrrol-β-carbonsäure** $C_4H(CH_3)_2NH.COOH$, F. 118°; ihr Ester entsteht aus der entsprechenden Dicarbonestersäure durch $CO_2$-Abspaltung, sowie aus Acetonylacetessigester mit $NH_3$ (C. 1903 II, 1281). $\alpha,\alpha_1$-**Diphenylpyrrolcarbonsäure** $C_4H(C_6H_5)_2NH.COOH$, F. 261°, aus Phenacylbenzoylessigester $C_6H_5CO.CH(CO_2R).CH_2.CO.C_6H_5$ (S. 515). $\alpha,\alpha_1$-**Pyrroldicarbonsäure** $C_4H_2NH.(COOH)_2$, aus Carbopyrrolglyoxylsäure (S. 619), zerfällt bei 200° in Kohlendioxyd und Pyrrol. n-**Phenylpyrrol**-α-**mono**- und -$\alpha\alpha_1$-**dicarbonsäure** entstehen neben n-Phenylpyrrol beim Erhitzen von schleimsaurem Anilin und spalten leicht $CO_2$ ab (B. **35**, 2529). $\alpha,\alpha_1$-**Dimethyl**-$\beta,\beta_1$-**pyrroldicarbonsäure** $C_4(CH_3)_2NH(COOH)_2$, aus Diacetbernsteinsäureester, zerfällt bei 251° in $2CO_2$ und $\alpha,\alpha_1$-Dimethylpyrrol. $\alpha,\beta_1$-**Dimethyl**-$\beta,\alpha_1$-**pyrroldicarbonsäure**, aus Acetessigester mit Isonitrosoacetessigester (s. o. Bildungsweise 5a), zerfällt bei 197° in $2CO_2$ und $\alpha,\beta_1$-Dimethylpyrrol. $\alpha\alpha_1$-**Diphenyl**-$\beta\beta_1$-**pyrroldicarbonsäureester**, F. 152°, aus Dibenzoylbernsteinsäureester mit Ammoniak (A. **293**, 107). $\alpha\alpha_1$-**Methyl**- und $\alpha\alpha_1$-**Phenylpyrrolpropionsäure** und $\alpha\alpha_1$-**Pyrroldipropionsäure**, aus dem Spaltungsproducte von Furfurolcondensationsproducten (S. 606), der Acetonyl- und Phenacyllaevulinsäure und der Dilävulinsäure mit $NH_3$ (B. **35**, 2009).

Beim Erhitzen von Pyrrol mit Phtalsäureanhydrid entsteht **Pyrrolenphtalid** (B. **19**, 2201), dessen Formel vielleicht der des Pyrocolls (s. oben) entspricht:

$$CO<^{C_6H_4}_{O}>C<^{C_4H_3N}_{NC_4H_3}>C<^{C_6H_4}_{O}>CO.$$

**Hydropyrrolderivate**: Bei der Reduction des Pyrrols und der homologen Pyrrole mit Zinkstaub und Essigsäure oder Mineralsäuren (B. **34**, 3191, 3952) oder durch Electrolyse in schwach

saurer Lösung (C. 1902 I, 338) entstehen durch Aufnahme zweier H-Atome zunächst Dihydropyrrole oder Pyrroline $C_4H_7N$ etc., durch weitere Wasserstoffaddition mittelst HJ und Phosphor: Tetrahydropyrrole oder Pyrrolidine $C_4H_9N$ etc. Durch diese Wasserstoffaufnahme wird die Natur der Pyrrole wesentlich verändert. Während Pyrrol nur eine ganz schwache Base ist, zeigen das Pyrrolin und seine Homologen und in noch höherem Grade die Pyrrolidine die stark basischen Eigenschaften der secundären Amine der Fettreihe.

Die Wasserstoffaddition findet beim Uebergang der Pyrrole in Pyrroline wahrscheinlich in $\alpha,\alpha_1$- oder 1,4-Stellung statt, analog dem Verhalten anderer Substanzen mit *conjugirten Aethylenbindungen* (vgl. S. 34, 514 und B. **34**, 3954).

**Pyrrolin,** 1,4-*Dihydropyrrol* $\begin{matrix} CH{-}CH_2 \\ \ddot{C}H{-}CH_2 \end{matrix}\!>\!NH$ (?) Kp. 91°, wasserlösliche secundäre Base von ammoniakalischem Geruch, gibt mit Säuren beständige Salze, mit salpetriger Säure ein Nitrosamin $C_4H_6N.NO$, F. 38°, mit Jodmethyl ein Dimethylammoniumjodid $C_4H_6N(CH_3)_2J$ u. s. w. **n-Methylpyrrolin** $C_4H_6N.CH_3$, Kp. 80°, wird durch Reduction von Methylpyrrol gewonnen. $\alpha,\alpha_1$- und $\alpha,\beta$-**Dimethylpyrrolin** $(CH_3)_2C_4H_4{:}NH$, Kp. 106° und Kp. 121°, $\alpha,\alpha_1$-**n-Trimethylpyrrolin** $(CH_3)_2C_4H_4{:}N(CH_3)$, Kp. 105—120°, aus den entsprechenden Pyrrolen.

$\alpha\alpha_1$-**Tetramethylpyrrolin** $\begin{matrix} CH{-}C(CH_3)_2 \\ \ddot{C}H{-}C(CH_3)_2 \end{matrix}\!>\!NH$, Kp. 114—116°, entsteht in geringer Menge aus $\beta$-Aminotetramethylpyrrolidin (s. u.) mit $N_2O_3$, sowie bei der Destillation der **Tetramethylpyrrolin-$\beta$-carbonsäure,** F. 300°; das Amid, F. 180°, letzterer Säure entsteht in eigenthümlicher, der Umlagerung von Naphtalin- in Indenderivate (S. 522, 531) ähnlicher Reaction aus Dibromtriacetonamin mit Ammoniak (A. **322**, 77; B. **34**, 2287; **36**, 3371):

$$CO\!<\!\begin{matrix} CHBr{-}C(CH_3)_2 \\ CHBr{-}C(CH_3)_2 \end{matrix}\!>\!NH \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix} H_2NCO.C{-}C(CH_3)_2 \\ \ddot{C}{-}C(CH_3)_2 \end{matrix}\!>\!NH$$

$\alpha$-**Methyl-3,4-dihydropyrrol** $\begin{matrix} CH{=}C(CH_3) \\ \dot{C}H_2{-}{-}CH_2 \end{matrix}\!>\!NH$, $Kp._{100}$ 45°, wird synthetisch aus $\gamma$-Brompropylmethylketon $BrCH_2.CH_2.CH_2.COCH_3$ mit alkohol. $NH_3$ erhalten; es verharzt an der Luft und geht im Gegensatz zu den Pyrrolinen schon durch Reduction mit Sn und HCl in Methylpyrrolidin über (C. 1904 I, 292).

**Pyrrolidin, Tetramethylenimin** $\begin{matrix} CH_2{-}CH_2 \\ | \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix}\!>\!NH$, sowie dessen Homologe sind bereits im Anschluss an die Fettkörper (cycl. Alkylenimide s. Bd. I) abgehandelt worden. Ausser den dort aufgeführten Bildungsweisen ist hier noch eine zu erwähnen, welche einen Uebergang des sechsgliedrigen Piperidinrings in den fünfgliedrigen Ring des Pyrrolidins darstellt. Piperidin oder Pentamethylenimin (s. d.) gibt mit Jodalkyl Dimethylpiperidiniumjodid, dessen Hydroxyd bei der Destillation in einen Körper mit offener Kette, das Dimethylpiperidin oder *Butallylcarbindimethylamin* übergeht; das HCl-Additions-

product des letzteren lagert sich leicht um in das Chlormethylat des n-α-Dimethylpyrrolidins:

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2-N(CH_3)_2OH \\ \cdot \qquad\qquad | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 \\ \cdot \\ CH_2-CH=CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 \\ \cdot \\ CH_2-CHCl.CH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2-CH_2- \\ \cdot \\ CH_2-CH(CH_3) \end{matrix} > N(CH_3)_2Cl.$$

Auch andere, dem Butallylcarbindimethylamin analog constituirte ungesättigte Amine können durch Vermittlung ihrer HCl- oder $Cl_2$-Additionsproducte in Pyrrolidinbasen übergeführt werden (Merling, A. **264**, 310; **278**, 1; vgl. a. B. **33**, 365). Aehnlich wie in der oben angedeuteten Weise das Piperidin wird auch das Pyrrolidin durch Behandlung mit Jodmethyl und Destillation des entstehenden Dimethylpyrrolidyliumjodids mit Aetzkali aufgespalten, es entsteht die Base $C_4H_7N(CH_3)_2$: Dimethylpyrrolidin und aus dem Jodmethylat des letzteren durch Destillation mit Kali, Trimethylamin und ein ungesättigter Kohlenwasserstoff das sog. **Pyrrolylen** $C_4H_6$ (B. **19**, 569). In analoger Weise wurde das **β-Methylpyrrolidin** (s. Bd. I) zu *β*-Methyldivinyl oder Isopren (S. 403) abgebaut (C. 1898 I, 247).

*α*-**Methylpyrrolidin**, Kp. 95°, aus γ-Amidovalerolactam durch Reduction mit Na- und Amylalkohol oder aus *α*-Methyldihydropyrrol (s. oben) mit Zinn und Salzsäure, liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub *α*-Methylpyrrol (C. **1904 I**, 42, 292). *αβ*$_1$-**Dimethylpyrrolidin**, Kp. 115—117°; *αα*,n-**Trimethylpyrrolidin**, Kp. 109—113°, B. **34**, 3498.

*α*,**2-Pyridyl-n-methylpyrrolidin** ist das Alkaloïd Nicotin (s. d.).

**Pyrrolidin-*α*-carbonsäure** $\begin{matrix} CH_2-CH(COOH) \\ \cdot \\ CH_2-CH_2- \end{matrix} > NH$, F. 203°, findet sich unter den Spaltungsproducten der Eiweisskörper, z. B. Caseïn (C. **1904 I**, **293**), und wird synthetisch aus *α*,δ-Dibrompropylmalonester $BrCH_2CH_2CH_2.CBr(CO_2R)_2$ mit $NH_3$ erhalten; es entsteht dabei zunächst das Diamid der Pyrrolidin-*αα*-dicarbonsäure, mit Methylamin das Di-Methylamid der n-Methylpyrrolidin-*αα*-dicarbonsäure (A. **326**, 91), welche durch $CO_2$-Abspaltung übergeht in

n-**Methylpyrrolidin-*α*-carbonsäure**, *Hygrinsäure* F. 169°. Hygrinsäure wird auch durch Oxydation des in den Cocablättern enthaltenen Alkaloïds, *Hygrin* gewonnen; sie gibt durch Abspaltung von $CO_2$ n-Methylpyrrolidin, Kp. 81—83°.

n-**Methylpyrrolidin-*αα*$_1$-dicarbonsäure**, F. 274° u. Z., aus *α*,*α*-Dibromadipinsäureester mit Methylamin (B. **35**, 2065).

n-**Methylpyrrolidin-*αα*$_1$-essigcarbonsäure** ist die durch Oxydation von *Tropin* und *Ecgonin* entstehende Tropinsäure (B. **31**, 1534; **32**, 1290).

**αα$_1$-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäure** $\begin{matrix} HOCOCH-C(CH_3)_2 \\ \cdot \\ CH_2-C(CH_3)_2 \end{matrix} > NH$, F. 220° u. Z.; das Amid dieser Säure wird aus dem Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid (S. 621) durch Reduction mit Naamalgam dargestellt. Mit KOBr liefert das Amid **β-Aminotetramethylpyrrolidin**, Kp. 174°, starke, zweisäurige Base. Durch Ringspaltung mittelst $JCH_3$ (s. oben) erhält man aus dem Amid die acyclische Kette $J(CH_3)_3N.C(CH_3)_2CH_2.C(CONH_2):C(CH_3)_2$; die freie Säure liefert schon beim Erhitzen unter $CO_2$- und Ringspaltung die Kette $H_2N.C(CH_3)_2.CH_2 CH:C(CH_3)_2$ (B. **36**, 3351).

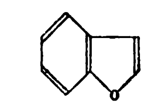
Als *α*-Ketopyrrolidine oder *α*-Pyrrolidine sind die Lactame der γ-Amidosäuren wie **Butyrolactam**, *α*-Pyrrolidon $\begin{matrix} CH_2-CO \\ \cdot \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > NH$, aufzufassen, welche bereits im ersten Band (vgl. Lactame) beschrieben wurden.

Ein β-Ketopyrrolidin ist das **Tetramethyl-β-ketopyrrolidin** $\begin{matrix} CO\text{—}C(CH_3)_2 \\ \dot{C}H_2\text{—}C(CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>NH$, Kp. 175°, welches aus dem Tetramethyl-β-pyrrolincarbon amid (S. 621) mit Brom und Alkali statt des ungesättigten Amins erhalten wird und sich als das niedere Ringhomologe des Triacetonamins (s. d) erweist. Im Gegensatz zu den α-Pyrrolidonen oder Lactamen zeigt dieses Keton deutlich basischen Character; sein Oxim, F. 172°, gibt durch Reduction β-Aminotetramethylpyrrolidin (S. 622) (A. **322**, 77).

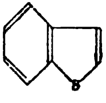
$\alpha\alpha_1$-Diketopyrrolidine sind die Imide der Bernsteinsäurereihe, wie **Succinimid** $\begin{matrix} CH_2\text{—}CO \\ \dot{C}H_2\text{—}CO \end{matrix}\!\!>NH$ (s. Bd. I). α,β-Diketopyrrolidine entstehen durch Condensation von Oxalessigester mit Benzalanilinen z. B. **α,β-Diketo-n-$\alpha_1$-diphenyl-$\beta_1$-pyrrolidincarbonsäureester** $C_6H_5N\!\!<\!\!\begin{matrix} CO\text{———}\dot{C}O \\ CH(C_6H_5).\dot{C}H(CO_2R) \end{matrix}$, F. 171° (B. **30**, 602). Ein Triketopyrrolidin ist das Anil der Oxalessigsäure: **Xanthoxalanil** $\begin{matrix} CO\text{—}CO \\ \dot{C}H_2\text{—}CO \end{matrix}\!\!>NC_6H_5$ (B. **24**, 1252).

## Condensirte Kerne der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolgruppe.

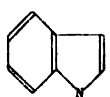
Indem je zwei benachbarte C-Atome eines Furfuran-, Thiophen- oder Pyrrolkerns noch an der Bildung eines Benzol-, Naphtalinkernes u. s. f. theilnehmen, entstehen condensirte Kerne, welche zu den einfachen heterocyclischen Ringen in derselben Beziehung stehen wie condensirte Kerne der Naphtalin-, Phenanthren-, Anthracengruppe zum Benzol; vom Furfuran, Thiophen und Pyrrol leiten sich folgende Reihen von condensirten Kernen ab:



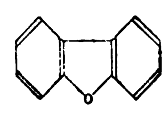
Benzofurfuran, Cumaron



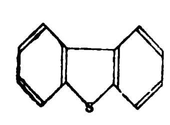
Benzothiophen



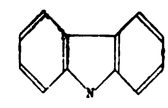
Benzopyrrol, Indol



Dibenzofurfuran, Diphenylenoxyd



Dibenzothiophen, Diphenylensulfid



Dibenzopyrrol, Diphenylenimid, Carbazol.

Auch solche condensirte Kerne, in denen zwei heterocyclische Ringe zugleich an der Bildung eines Benzolkerns theilnehmen, sind bekannt, z. B. Benzodifurfuran-, Benzodipyrrolderivate (S. 625).

Als Stammglieder wichtiger Gruppen sind *Cumaron* und vor allem *Indol*, die Muttersubstanz des Indigo, hervorzuheben, welche

im Verein mit dem Benzothiophen zunächst abgehandelt werden. Daran schliessen sich die Gruppen der Dibenzoverbindungen: das Diphenylenoxyd, Diphenylensulfid und Carbazol.

## 5. Benzofurfuran- oder Cumarongruppe.

Die Cumaronverbindungen haben ihren Namen wegen ihrer Bildung 1. aus Cumarindibromiden oder α-Bromcumarinen (S. 363) durch Einwirkung von alkoholischem Kali (Fittig, A. **216**, 162):

$$C_6H_4\begin{cases}CH{=}CBr\\ |\quad\quad |\\ O{-}{-}CO\end{cases} \xrightarrow{KOH} C_6H_4\begin{cases}CH\\ O\end{cases}\!\!>C.COOH \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}\overset{(\beta)}{CH}\\ O\end{cases}\!\!>CH\ (\alpha)$$

α-Bromcumarin — Cumarilsäure — Cumaron.

In gleicher Weise reagiren andere Cumarine wie Umbelliferon, Aesculetin, Daphnetin (S. 365); intermediär entstehen hierbei jedenfalls α-Brom-o-oxyzimmtsäure und deren Homologe, welche unter HBr-Abspaltung den Cumaronring bilden. Die Bildung des Benzoylcumarons $C_6H_4<^{CH}_{O}>C.COC_6H_5$ aus Acetyl-o-oxybenzalacetophenondibromid mit Kali, sowie durch Condensation von Salicylaldehyd mit ω-Bromacetophenon mit Kali verläuft analog (B. **29**, 237, R. 290).

2. Aehnlich schliessen sich andere o-Disubstitutionsproducte des Benzols zum Cumaronring. o-Oxychlorstyrol (S. 347) gibt mit Kali Cumaron (B. **26**, R. 678):

$$C_6H_4<^{CH=CHCl}_{OH} \longrightarrow C_6H_4<^{CH}_{O}>CH.$$

3. Aldehydophenoxyessigsäure (S. 277) bildet beim Erwärmen mit Natriumacetat Cumarilsäure (B. **17**, 3000).

$$C_6H_4<^{CHO}_{O-CH_2.COOH} \longrightarrow C_6H_4<^{CH}_{O}>C.COOH.$$

4. Eine Benzolringbildung stellt dagegen die Synthese des Acetooxycumarons aus β-Furfurallaevulinsäure dar (S. 606) (B. **26**, 345):

$$CH\Big\langle^{CH-CH\quad HO.CO-CH_2}_{O-\dot{C}-CH{=}{=}{=}\dot{C}COCH_3} \longrightarrow CH\Big\langle^{CH-C[\beta]-C(OH)=CH}_{O-\dot{C}[\alpha]-CH=\dot{C}.COCH_3}.$$

5. Aus Phenoxyacetal mit Chlorzink in Eisessig entsteht Cumaron:

$$C_6H_4<^{H}_{OCH_2.CH(OC_2H_5)_2} \longrightarrow C_6H_4<^{CH}_{O}>CH.$$

Nach dieser Methode wurden eine grössere Anzahl alkylirter Cumarone durch Condensation von Homologen des Phenoxyacetals und von Phenoxyaceton $C_6H_5.O.CH_2COCH_3$ und dessen Homologen mittelst Schwefelsäure erhalten (A. **312**, 237).

6. Wie die Cumarine aus Phenol und Aepfelsäure oder Acetessigester (S. 360) entstehen Cumarone aus den Natriumsalzen von Phenolen mit α-Chloracetessigester (B. **19**, 1291):

$$C_6H_4<^{H}_{ONa} + \begin{matrix}CO.CH_2R\\ \vdots\\ ClCH.CO_2R\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<^{C.CH_3}_{O}>C.CO_2R$$ β-Methylcumarilsreester.

Aus Resorcin mit 2 Mol. des Esters entsteht ein *Benzodifurfuran-*, aus Pyrogallol mit 3 Mol. Ester ein *Benzotrifurfuran*derivat, aus Naphtol ein *Naphtofurfuran*derivat. — Eine ganz ähnliche Reaction ist die Entstehung von Cumaron- und Benzodifurfuranderivaten aus Chinonen und gechlorten Chinonen, wie Chloranil beim Erhitzen mit Acetessigester (J. pr. Ch. [2] **45**, 67; A. **283**, 245).

**Cumaron** $C_8H_6O$, Kp. 177⁰, wird durch Destillation von Cumarilsäure mit Kalk, aus o-Oxy-ω-chlorstyrol, aus Phenoxylacetal mit Chlorzink (B. **30**, 1703). sowie auch aus *Steinkohlentheer* gewonnen, in welchem sich auch verschiedene Methylcumarone finden (B. **33**, 3014).

Das Cumaron polymerisiert sich leicht, besonders unter dem Einflusse conc. Schwefelsäure, zu sog. *Cumaronharzen*, welche bei trockener Destillation unter theilweiser Verkohlung und Phenolbildung das Cumaron regeneriren. Ein ähnliches Verhalten zeigen die homologen Cumarone (B. **33**, 2257, 3013). Durch Erhitzen mit alkohol. Kali auf 200⁰ wird Cumaron gespalten: es entstehen neben o-Aethylphenol und o-Oxystyrol: o-Oxyphenylessigsäure und o-Oxyphenaethylalkohol, sowie dessen Anhydrid, das Hydrocumaron (S. 272, 626) (B. **34**, 1806; **35**, 1630).

Mit Chlor und Brom gibt das Cumaron Dihalogen-additionsproducte $C_8H_6X_2O$, Dibromid, F. 86⁰, welche leicht in Monochlor- und Monobromcumaron übergehen; letztere liefern mit weiterem Halogen: α,β-Dichlor- und Dibromcumaron $C_8H_4X_2O$, F. 26⁰ und 27⁰, Kp. 226⁰ und 270⁰. Das Monochlorcumaron ist wahrscheinlich ein Gemisch von α- und β-Chlorcumaron, da es beim Erhitzen mit alkohol. Alkali auf 180—190⁰ neben anderen Producten β-Ketodihydrocumaron $C_6H_4<^{CO}_{O}>CH_2$ (S. 626) und o-Oxyphenylessigsäure (S. 174) liefert, deren Lacton $C_6H_4<^{CH_2}_{O}>CO$, 2 Mod.: F. 28⁰ und 49⁰, mit $PCl_5$ reines α-Chlorcumaron giebt. Behandelt man Cumarondichlorid mit Natriumacetat, so wird es gespalten zu o Oxymandelsäurealdehyd $C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]CH(OH)CHO\end{cases}$, F. 64⁰ (A. **318**, 79). Das Cumarondibromid gibt beim Erhitzen für sich ausschliesslich α-**Bromcumaron**, flüssig, Kp. 221—223⁰, das auch aus o-Oxyphenylessigsäurelacton mit $POBr_3$ entsteht und beim Erhitzen mit alkohol. Kali glatt zu o-Oxyphenylessigsäure gespalten wird. Dagegen liefert Cumarindibromid mit alkohol. Kali hauptsächlich β-**Bromcumaron**, F. 39⁰, Kp 219—220⁰, welches beim Erhitzen mit alkohol. Kali β-Aethoxycumaron, daneben aber auch α-Aethoxycumaron und o-Oxyphenylessigsäure ergibt (B. **35**, 1633).

Nitrocumarone: Setzt man α-Bromcumaron $N_2O_3$-Dämpfen aus, so entsteht unter Bromabspaltung α-**Nitrocumaron**, F. 134⁰, in geringer Menge auch beim Nitriren von Cumaron erhältlich, dagegen liefert β-Bromcumaron mit $N_2O_3$ α-**Nitro**-β-**bromcumaron**, F. 132⁰. Durch Behandlung mit Na-aethylatlösung wird α-Nitrocumaron in das Oximidolacton der o-Oxybenzoylameisensäure (S. 331) umgelagert: $C_6H_4\begin{cases}CH\\ O\end{cases}>CNO_2 \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO\\ O\end{cases}>C{:}NOH$ (vgl. die analogen Umlagerungen des β-Nitronaphtalins S. 534, des 9-Nitroanthracens S. 571 (B. **35**, 1633).

Eine Reihe von im Benzolkern sowie im Furankern alkylirten Cumaronen sind nach den oben angeführten Methoden synthetisch erhalten worden: α-**Methylcumaron**, Kp. 190⁰, aus α-Phenoxypropionacetal, β-**Methylcumaron**,

Kp. 193°, aus Phenoxyaceton, sowie aus Methylcumarilsäure. Von den 15 möglichen Dimethylcumaronen sind 11 bekannt: **α,β-Dimethylcumaron,** Kp. 210°, aus Dimethylcumarilsäure. Ferner wurden dargestellt zwei Aethyl-, vier Trimethyl-, ein Isopropyl-, ein Tetramethyl- und ein Methylisopropylcumaron, sowie ein *α*- und ein **β-Naphtofurfuran** $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[1]O\\ [2]CH\end{matrix}\right.{>}CH$ und $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[1]CH\\ [2]O\end{matrix}\right.{>}CH$, F. 7° und 61°, Kp. 283° und 285° (A. **312**, 237 ff.).

**α-Phenylcumaron,** F. 121°, aus Salicylaldehydnatrium und Phenylchloressigsäure (vgl. Methode 3 S. 624 und B. **36**, 3979). **β-Phenylcumaron**, 2 Modif. F. 13° und 42°, Kp.₉ 163°, aus o-Oxy-gem-Diphenylaethylen (S. 492) durch Behandlung seines Dibromids mit Na-alkoholat (B. **36**, 4004). Beide Phenylcumarone entstehen auch aus o-Oxydiphenylessigsäurelacton (S. 493) durch Erhitzen mit $PBr_3$ (B. **36**, 4006). *α,β*-Diphenylcumarone z. B. **Cymodiphenylfurfuran,** F. 116°, wurden durch Condensation von Phenolen und Benzoïn mittelst Schwefelsäure erhalten (C. 1899 II, 250):

$$(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]H\\ [2]OH\end{matrix}\right. + \begin{matrix}(OH)CHC_6H_5\\ COC_6H_5\end{matrix} \rightarrow (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]C(C_6H_5)\\ [2]O\end{matrix}\right.{>}C.C_6H_5.$$

*α* **Acetylcumaron** $C_8H_5O(COCH_3)$, F. 75°, wird aus Salicylaldehyd mit Chloraceton gewonnen, es gibt mit Brom ein Bromid $C_8H_5O(COCH_2Br)$, das sich mit einem zweiten Mol. Salicylaldehyd zu **Dicumarylketon** $(C_8H_5O)_2CO$, F. 154°, condensirt (A. **312**, 333); Acetylcumaron wird durch Na und Alkohol zu Hydrocumarylmethylcarbinol und zu o-Oxyphenyl-sec-butylalkohol $HO[2]C_6H_4CH_2CH_2CH(OH)CH_3$ reducirt (B. **36**, 2863). ***α*-Benzoylcumaron** $C_8H_5O(COC_6H_5)$, F. 91°, aus Acetyl-o-oxybenzalacetophenondibromid, sowie durch Condensation von Salicylaldehyd mit Phenacylbromid gewonnen (vgl. S. 624), wird durch Schmelzen mit Kali in Cumaron und Benzoësäure gespalten (B. **29**, 237, R. 290).

***α*-Cumarilsäure** $C_8H_5O.COOH$, F. 190°, aus *α*-Bromcumarin (S. 625). Ester, Amid, Chlorid, Hydrazid, Azid s. B. **34**, 773; das Azid gibt mit Alkohol Cumarylurethan $(C_8H_5O)NHCO_2R$, F. 141°, das beim Verseifen zu o-Oxyphenylessigsäure gespalten wird. Durch Reduction der Cumarilsäure entsteht Hydrocumarilsäure (S. 324). ***β*-Methyl-*α*-cumarilsäure, F. 189°,** Ester, F. 51°, entsteht nach Bildungsweise 6 (S. 624), **Trichlor-oxy-β-methylcumarilsäure** $C_6Cl_3(OH)\langle\begin{matrix}C—CH_3\\ O\end{matrix}{>}C.CO_2H$, F. 258°, aus Chloranil und Acetessigester.

**Dihydrocumaron,** *Cumaran* $C_8H_8O$, Kp. 189°, entsteht neben Aethylphenol durch Reduction von Cumaron mit Natrium und Alkohol (B. **25**, **2409**); synthetisch wird es aus dem HBr-Ester des o-Oxyphenaethylalkohols (S. **625**) mit Natronlauge, sowie aus o-Bromphenyl-bromaethylaether $BrC_6H_4OCH_2CH_2Br$ mit Na in Aether gewonnen. Nach letzterer Methode wurden auch Bz-**Methylcumarane** dargestellt (B. **36**, 2873). ***α*-Phenylcumaran** $C_8H_7O(C_6H_5)$, **F. 32°,** aus *α*-Phenylcumaron mit Na und Alkohol neben o-Oxydibenzyl. ***β*-Phenylcumaran,** F. 38°, Kp.₁₄ 167°, aus ***α*-Chlor-β-phenylcumaron** $C_8H_4ClO(C_6H_5)$, dem Einwirkungsproduct von $PCl_5$ auf o-Oxydiphenylessigsäurelacton (B. **36**, 3992).

**β-Ketodihydrocumaron, β-Cumaranon** $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\ O\end{matrix}{>}CH_2$, F. 97°, wird aus o-Oxyphenacylbromid, sowie durch Condensation von Phenoxylessigsäure mit $P_2O_5$ (B. **33**, 3176), am besten aber aus seiner Carbonsäure gewonnen,

deren Ester: β-**Cumaranon-α-carbonsäureester** $C_6H_4<^{CO}_{O}>CHCO_2C_2H_5$, F. 66⁰, durch Condensation von Phenoxyessig-o-carbonsäureester mittelst Natrium erhalten wird (B. **32**, 1867; C. 1900 I, 495; A. **312**, 258). Mit Benzaldehyd condensirt sich das Cumaranon zu einer Benzylidenverbindung, F. 108⁰; eine Reihe substituirter Benzalcumaranone wurde aus substituirten Benzal-o-oxyacetophenondibromiden erhalten, welche andrerseits auch zur Bildung von *Flavonen* (s. d.) führen (B. **31**, 699, 1759; **32**, 309, 2257). Bz-**Dioxycumaranon**, F. 226⁰, aus Pyrrogallol und Chloressigsäure mit $POCl_3$ (B. **37**, 817).

**Naphtoketocumaran** $C_{10}H_6(C_2H_2O_2)$, F. 92⁰, aus 2-Bromaceto-1-acetylnaphtol (B. **30**, 1468).

**Benzodimethyldifurfurandicarbonsäureester** $C_6H_2\left\{\begin{matrix}C(CH_3)\\ \quad >C.CO_2R\\ O\end{matrix}\right\}_2$ aus Resorcin und Chloracetessigester, α-Verbindung, F. 186⁰, β-Verbindung, F. 141⁰; **Benzotrimethyltrifurfurantricarbonsäureester** $C_6\left\{\begin{matrix}C.CH_3\\ \quad >CCO_2R\\ O\end{matrix}\right\}_3$, F. 297⁰ u. Z., ebenso aus Phloroglucin.

### 6. Benzothiophengruppe.

Analog wie Cumaron aus o-Oxy-ω-chlorstyrol bildet sich Benzothiophen aus dem nur in Form seines Xanthogensäureesters isolirten α-Sulfhydryl-ω-chlorstyrol (B. **26**, 2809):

$$C_6H_4<^{CH=CHCl}_{SH} \longrightarrow C_6H_4<^{CH}_{S}>CH;$$

ähnlich wie Acetoxycumaron aus dem Condensationsproduct von Furfurol und Laevulinsäure (S. 624) bildet sich Oxybenzothiophen durch Condensation von Thiophenaldehyd mit Bernsteinsäure (B. **19**, 1619):

$$\begin{matrix}CH—CH\\ \ddot{C}H.S.\ddot{C}CHO\end{matrix} + \begin{matrix}HOCO.CH_2\\ \dot{C}H_2COOH\end{matrix} \xrightarrow[-2H_2O]{-CO_2} \begin{matrix}CH—C.C(OH):CH\\ \ddot{C}H.S.\ddot{C}.CH{=\!=}\dot{C}H\end{matrix}.$$

**Benzothiophen, Thionaphten** $C_8H_6S$, F. 31⁰, Kp. 221⁰ (C. 1897 II, 270) findet sich auch im Braunkohlentheer (C. 1902 II, 804), riecht naphtalinähnlich. 4-**Oxythionaphten** $C_8H_5(OH)S$, F. 72⁰, gleicht in seinem Verhalten dem α-Naphtol (vgl. Thiophene).

## Benzopyrrol- oder Indolgruppe.

Die wichtigsten der hierher gehörigen Substanzen wurden beim Abbau des *Indigoblau* aufgefunden, zu dem die Indolkörper in naher genetischer Beziehung stehen. Das Indol und Abkömmlinge desselben sind ferner wie die Pyrrole physiologisch wichtig als Spaltungsproducte von Eiweisskörpern. Als Derivate des Pyrrols zeigen das Indol und namentlich die Methylindole die meisten Reactionen des Pyrrols (B. **19**, 2988). Durch Ringspaltung werden die Indolkörper meist in Orthoamidosäuren des Benzols übergeführt. Die Erkenntniss der Constitution des Indols und seiner Abkömmlinge und ihrer Beziehungen zum Indigo beruhen wesentlich auf den Untersuchungen von A. v. Baeyer (S. 639).

**Indol** $C_8H_7N = C_6H_4<^{CH}_{NH}>CH(\alpha)$ ($\beta$ at CH), F. 52°, Kp. 245° u. Z., wird erhalten 1. durch Destillation sauerstoffhaltiger Abkömmlinge, wie Oxindol (S. 636), Indigoblau (S. 638), mit Zinkstaub (der Indigo muss dabei mit Zinn und Salzsäure vorreducirt werden); am besten stellt man es dar durch Reduction mit Na-amalgam oder Zinkstaub und Alkali aus Indoxyl, bez. der Indoxylsäureschmelze aus Anthranilinoessigsäure und Natron (S. 631), in welcher sich bereits eine gewisse Menge Indol findet (B. 37, 1134). Durch Behandlung mit activem Sauerstoff oder Sulfomonopersäure wird Indol wieder in Indigo verwandelt (C. 1902 II, 173).

2. Durch Condensation aus verschiedenen o-Amidosubstitutionsproducten des Benzols oder o-Nitrokörpern durch Reduction, so aus o-*Amidochlorstyrol* (S. 346) mit Natriumalkoholat: $C_6H_4<^{CH=CHCl}_{NH_2} \rightarrow C_6H_4<^{CH}_{NH}>CH$ analog dem Cumaron (S. 625) und Benzothiophen (S. 627): ferner aus o-*Nitrophenylacetaldehyd* oder o-*Nitrozimmtsäure* durch Reduction: $C_6H_4<^{CH_2.CHO}_{NO_2} \rightarrow C_6H_4<^{CH}_{NH}>CH$; ähnlich verläuft wahrscheinlich auch die Bildung des Indols aus *Phenylglycocoll* $C_6H_5NH.CH_2.COOH$ und Calciumformiat (B. 23, R. 654).

3. Auf Orthocondensation beruhen auch die pyrogenen Bildungen des Indols aus alkylirten Anilinen, Tetrahydrochinolin, und besonders reichlich aus *Cumidin* bei der Destillation durch glühende Röhren.

4. Schliesslich entsteht Indol (neben Skatol, s. d.) aus *Albuminaten* bei der Pankreasfäulnis oder dem Schmelzen mit Kali. Ferner findet sich Indol auch im *Jasmin-* und *Orangeblüthenöl* (B. 32, 2612).

Verhalten: Indol krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, riecht eigentümlich, dem Naphtylamin ähnlich und ist mit $H_2O$-Dämpfen flüchtig. Die Dampfdichte im luftverdünnten Raum entspricht der Formel $C_8H_7N$. Die Lösungen sowohl wie der Dampf färben einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspahn kirschroth (vgl. Pyrrol S. 615). Das Indol zeigt nur schwach basische Eigenschaften und wird durch Säuren leicht verharzt. Mit Pikrinsäure bildet es eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung, mit Natriumbisulfit eine Hydrosulfonsäure (B. 32, 2615).

Die Substituenten des Indols im Pyrrolring werden mit $\alpha$-, $\beta$-, n-, oder Py(1,2,3), im Benzolring mit 1,2,3,4 oder Bz(1,2,3,4) bezeichnet (A. 236, 121)

Manche Abkömmlinge des Indols leiten sich von einer desmotropen Form, dem sog. *Indolenin* $C_6H_4\left\{^{CH_2}_{N}\right\}CH$, ab; vgl. Trimethylindolenine (S. 631), Nitroso-$\alpha$-alkylindole (S. 632) u. a.

n-Nitrosoïndol $C_7H_6N.NO$, F. 172°, aus Indol und Natriumnitrit besitzt wahrscheinlich die verdoppelte Formel (C. 1891 II, 62). Durch Einwirkung von Aethylnitrat und Na-alkoholat auf Indol entsteht **$\beta$-Nitroindol** $C_6H_4\left\{^{C(NO_2)}_{NH}\right\}CH$, F. 210°, dessen Constitution aus seiner Bildung aus $\beta$-Nitroindol-$\alpha$-carbonsäure (S. 632) hervorgeht (C. 1904 I, 1215).

Verschiedene Acetylindole entstehen beim Erhitzen von Indol mit Essigsäureanhydrid (B. **23**, 1359, 2296).

### Homologe Indole entstehen:

1. Aehnlich dem Indol aus o-Amidoverbindungen der Benzolreihe durch Ringschluss:

$$C_6H_4<^{CH_2CO.CH_3}_{NH_2} \longrightarrow C_6H_4<^{CH}_{NH}>C.CH_3;$$

o-Amidobenzylmethylketon α-Methylindol

ähnlich entsteht aus o-Amidodesoxybenzoïn (S. 498): α-Phenylindol, aus o-Methylamido-ω-chlorstyrol: n-Methylindol.

2. Durch Erhitzen von Anilinen mit Verbindungen, welche die Gruppe -CO.CHCl- enthalten: als Zwischenproducte bilden sich hierbei Verbindungen mit der Gruppe ArN:Ċ.ĊH.NHAr; aus Anilin mit Chloraceton entsteht so α-Methylindol, mit Phenacylbromid: α-Phenylindol, mit β-Bromlaevulinsäure unter gleichzeitiger $CO_2$-Abspaltung; α-β-Dimethylindol; über den Verlauf dieser Reactionen vgl. B. **25**, 2860; **26**, 1336, 2638; B. **37**, 867. Aehnlich condensirt sich auch Benzoïn mit Anilin zu α,β-Diphenylindol, mit m-Phenylendiamin zu einem tetraphenylirten Benzodipyrrol (C. 1899 II, 251).

3. **Eine bemerkenswerthe Reaction ist die Bildung von Alkylindolen durch Condensation der Phenylhydrazone von Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren unter $NH_3$-Abspaltung beim Erhitzen mit Salzsäure oder Chlorzink (E. Fischer, B. 19, 1563; 22, R. 14):**

$$C_6H_5NH\text{—}N{=}CH\text{—}CH_2\text{—}CH_3 \longrightarrow C_6H_4<^{C(CH_3)}_{NH\text{——}}>CH$$

$$C_6H_5.N(CH_3)\text{—}N{=}C<^{CH_3}_{CH_3} \longrightarrow C_6H_4<^{N(CH_3)}_{CH{=}{=}}>C.CH_3$$

$$C_6H_5NH\text{—}N{=}C<^{CH_3}_{CO_2R} \longrightarrow C_6H_4<^{CH}_{NH}>C.CO_2R$$

Besonders leicht reagirt Brenztraubensäure mit as-Alkylphenylhydrazinen beim Erwärmen mit verd. HCl, $SO_4H_2$, oder $PO_4H_3$ unter Bildung von n-Alkylindolcarbonsäuren. Die Phenylhydrazone von β-Ketonsäuren, wie Acetessigester u. a., geben meist Pyrazolone (S. d.), einige bilden beim Erhitzen mit conc. $SO_4H_2$ auch Indolderivate (B. **27**, R. 793), besonders die as-Alkylphenylhydrazone.

Bei Aldehyden und Ketonen, welche tertiäre Methingruppen in Nachbarschaft der CO-Gruppen enthalten, verlaufen die Condensationen (welche mittelst alkohol. $ZnCl_2$, HJ-Säure oder Zinnchlorür und Salzsäure erzielt werden) unter Austritt des tertiären H-Atoms meist in einer modificirten Weise: Die Phenylhydrazone liefern Derivate einer Pseudoform des Indols, des *Indolenins* (S. 628), die as-Alkylphenylhydrazone geben Derivate eines Dihydroindols oder *Indolins* (B. **31**, 1488; 1948; M. **21**, 156; C. 1900 I, 867; vgl. auch *Indolinone* S. 636):

1. $C_6H_5NHN{:}C<^{CH(CH_3)_2}_{CH_3} \longrightarrow C_6H_4<^{C(CH_3)_2}_{N{=}{=}{=}}>CCH_3$ Trimethylindolenin

2. $C_6H_5N(CH_3)N{:}C<^{CH(CH_3)_2}_{CH_3} \longrightarrow C_6H_4<^{C(CH_3)_2}_{N(CH_3)}>C{:}CH_2$ Trimethylmethylenindolin

3. $C_6H_5N(CH_3)N{:}C<^{CH(CH_3)_2}_{H} \longrightarrow C_6H_4<^{C(CH_3)_2}_{N(CH_3)}>C<^{OH}_{H}$ Trimethylindolinol.

4. Polymere Alkylpyrrole (S. 617) gehen beim Stehen mit verd. $SO_4H_2$ bez. Behandlung mit conc. Alkali unter $NH_3$-Abgabe in alkylirte Indole über, z. B. gibt Tetramethyldipyrrol: α,β,2,3-Tetramethylindol (vgl. C. 1901 II, 1135).

5. Ueber die Bildung von Indolen oder Benzopyrrolderivaten aus Pyrrolen mit 1,4-Diketonen z. B. eines Bz1,4-*Dimethylindols* aus Pyrrol und Acetonylaceton s. B **35**, 2607; C. 1902 II, 1472.

Verhalten: Die im Pyrrolkerne substituirten Alkylindole besitzen meist fäkalartigen Geruch und sind unzersetzt destillirbar; die Phenylindole sind nicht flüchtig und geruchlos. Gegen Säuren sind die homologen Indole beständiger als das Indol, aus den Lösungen in conc. Säuren werden sie durch Wasser wieder gefällt. Mit Pikrinsäure bilden sie in rothen Nadeln krystallisirende Verbindungen. Die meisten Indole mit Ausnahme der α,β-Dialkylindole (sowie der Indolcarbonsäuren) geben die Fichtenspahnreaction. Beim Schmelzen mit Kali geben die Alkylindole, gleich den Alkylpyrrolen, Indolcarbonsäuren. Mit Säureanhydriden, salpetriger Säure, Diazobenzolsalzen u. s. w. reagiren die Indole wie die Pyrrole (S. 617), indem H-Atome des Pyrrolkerns durch die Acidyl-, Isonitroso-, Benzolazogruppe u. s. w. ersetzt werden. Mit Aldehyden (1 Mol.) condensiren sich α substituirte Indole, wie Methylketol (S. 631), α-Phenylindol (2 Mol.) unter Austritt der β-ständigen H-Atome zu Verbindungen des Typus

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} C\text{——}CHR^1\text{——}C \\ \quad >CR \qquad RC< \\ NH \qquad\qquad\quad HN \end{matrix}\right\}C_6H_4$$

(B. **36**, 4326; **37**, 322, 1221; J pr. Ch. [2] **61**, 249). Wie Aldehyde reagirt auch die Ketogruppe der $p_2$-Diamidobenzophenone (S. 463) unter Bildung rother bis violetter Farbstoffe (C. 1902 I, 610). Mit Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ erhitzt, bilden verschiedene Indole fuchsinähnliche Farbstoffe, *Rosindole* genannt (B. **20**, 815). Aus Methylketol und Aldehyden entstehen auch Verbindungen des Typus $RCH:(C_9H_5N)$ (B. **36**, 308).

Eigenthümlich ist das Verhalten des Indols und der alkylirten Indole bei durchgreifender Behandlung mit Jodalkylen. Z. B. tritt beim Indol oder dem Methylketol bei der Behandlung mit Jodmethyl nach Methylirung der H-Atome des Pyrrolkerns noch eine weitere Methylgruppe ein: es entsteht n,β,β-*Trimethyl-α-methylenindolin*, dessen Constitution durch seine Synthese (s. S. 629), durch die Oxydation zu Trimethylindolinon (S. 639) und durch den Abbau zu dem synthetischen *Trimethylindolenin* (s. S. 629) bewiesen wird, aus welchem letzteren es durch Methylirung wieder entsteht (B. **31**, 1488; C. 1898 II, 542; 1899 I, 280):

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3) \\ N(CH_3)\end{matrix}\right\}>CCH_3 \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3)_2 \\ N(CH_3)\end{matrix}\right\}>C:CH_2 \rightleftarrows C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3)_2 \\ N\end{matrix}\right\}>CCH_3 \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3)_2 \\ N(CH_3)\end{matrix}\right\}>CO.$$

Das Trimethylmethylenindolin gibt bei weiterer Methylirung noch *Aethyliden-* und *Isopropyliden-trimethylindolin*, welche auch synthetisch aus Aethylisopro-

pylketon- und Diisopropylketon-methylphenylhydrazon nach Bildungsweise 3 (S. 629) gewonnen werden:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C{:}CHCH_3 \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C{:}C\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. \longleftarrow C_6H_5N(CH_3)N{:}C\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3)_2\\CH(CH_3)_2\end{matrix}\right.$$

Aehnliche Vorgänge spielen sich bei Aethylirung methylirter, aethylirter oder phenylirter Indole ab, bei denen ausserdem Isomerisationen durch Wanderung von Alkylgruppen beobachtet worden sind (C. 1899 I, 282; 1900 I, 867; 1902 II, 1322).

n-**Methylindol** $C_8H_6N.CH_3$, Kp. 239°, n-**Aethylindol**, Kp. 247°, n-**Allylindol**, Kp. 252° (B. **26**, 2175), n-**Phenylindol**, Kp. 327°, sind aus ihren Carbonsäuren durch $CO_2$-Abspaltung erhalten worden. n-Methyl- und n-Aethylindol werden durch Brom und Natronlauge zu Methyl- und Aethyl-ψ-isatin (S. 637) oxydirt.

α-**Methylindol, Methylketol** $C_8H_5(CH_3)NH$, F. 59°, Kp. 268°, aus o-Amidobenzylketon, aus Acetonphenylhydrazon u. a. m. (s. o.) gleicht im Geruch und Verhalten dem Indol. Durch Kalischmelze bildet es α-Indolcarbonsäure, durch Oxydation mit $MnO_4K$ unter Spaltung des Indolrings: o-Acetamidobenzoësäure. Mit Chloroform und Natriumalkoholat liefert Methylketol, ähnlich dem Pyrrol (S. 616), β-*Chlorchinaldin*, Skatol gibt bei dieser Reaction: β-*Chlor*-γ-*methylchinolin* (B. **20**, 2609; **21**, 1940).

β-**Methylindol, Skatol**, F. 95°, Kp. 265°, findet sich neben wenig Indol in den menschlichen Fäces, entsteht bei der Fäulnis oder Kalischmelze von Eiweisstoffen und wird am leichtesten synthetisch aus Propylidenphenylhydrazon (s. o.) gewonnen. Geruch intensiv fäcalartig.

n,α,β-**Trimethylindol**, Kp. 280° (s. o.). α,β,2,3-**Tetramethylindol** aus Tetramethyldipyrrol s. S. 617 und B. **22**, 1924.

α-**Phenylindol**, F. 187°, wird aus Acetophenonphenylhydrazon, aus o-Nitrodesoxybenzoïn, aus Phenacylbromid und Anilin, ferner durch Umlagerung von β-**Phenylindol**, F. 89°, beim Erhitzen mit Chlorzink auf 170° erhalten (B. **21**, 1811): ähnliche Umlagerungen zeigen auch Methylphenylindole (B. **22**, R. 672). α-β-**Diphenylindol**, F. 124°, aus Desoxybenzoïnphenylhydrazon oder Desylanilid (B. **26**, 1341). α-**Thiënylindol**, F. 162°; α-**Naphtylindol**, F. 196°, entstehen aus den Phenylhydrazonen von Naphtyl- und Thiënylmethylketon. β-**Naphtindol** $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}[\alpha]CH\\[\beta]NH\end{matrix}\right\rangle CH$ wird aus seiner Sulfosäure (s. u.) gewonnen (B. **31**, 251).

α,β,β-**Trimethylindolenin** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N\end{matrix}\right\rangle CCH_3$, Kp. 229° (C. 1899 II, 436), aus Methylisopropylketonphenylhydrazon (s. o.); ebenso entsteht α,β-**Dimethyl-β-aethylindolenin**, Kp. 243°, aus Methylaethylacetonphenylhydrazon (vgl. C. 1900 I, 867). α-**Methyl-β-β-diaethylindolenin** wird durch Aethyliren von Methylketol erhalten (C. 1899 I, 280).

2. Chlorsubstitutionsproducte der Indole entstehen aus den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen mit $PCl_5$, z. B. α,β-**Dichlorindol** $C_8H_4Cl_2NH$, F. 104°, aus Oxindol oder Dioxindol (S. 636).

3. Sulfosäuren der Indole und Naphtindole, welche die Sulfogruppe im Pyrrolkern enthalten, sind synthetisch aus Methyl- und Aethylanilin und aus den Naphtylaminen durch Condensation mit *Glyoxalbisulfit* dargestellt worden (B. **27**, 3258; **31**, 250): n-**Methylindol-α-sulfosäure** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C.SO_3H$ geht

beim Kochen mit Salzsäure, unter Abspaltung von $SO_2$, leicht in n-*Methyloxindol* über.

4. Nitroso-, Nitro- und Benzolazoderivate: Mit salpetriger Säure, aus $NO_2Na$ und Eisessig oder besser Amylnitrit und Na-alkoholat, und mit Salpetersäure, aus Aethylnitrat und Natrium in Aether, reagiren glatt nur solche Indole, deren H-Atom in $\beta$-Stellung unsubstituirt ist, wie Methylketol, $\alpha$-Phenylindol; man erhält aus letzteren Nitroso- und Nitroderivate, die jedoch auch in der tautomeren Form von Isonitroso- und Isonitrokörpern reagiren (vgl. die Tautomerie der Nitrosophenole S 180):

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} C-NO \\ \quad >CR \\ NH \end{matrix}\right. \text{ od. } C_6H_4\left\{\begin{matrix} C{=}NOH \\ \quad >CR \\ N \end{matrix}\right. \;;\; C_6H_4\left\{\begin{matrix} C-NO_2 \\ \quad >CR \\ NH \end{matrix}\right. \text{ od. } C_6H_4\left\{\begin{matrix} C{=}NOOH \\ \quad >CR \\ N \end{matrix}\right. .$$

Durch Permanganat werden die Nitroso- zu den Nitrokörpern oxydirt: **$\beta$-Nitrosomethylketol**, F. 198$^0$ u. Z., **Nitroso-$\alpha$-phenylindol**, F. 250$^0$. **$\beta$-Nitromethylketol**, gelbe Schuppen, F. 248$^0$, **$\beta$-Nitro-$\alpha$-phenylindol**, F. 239—241$^0$; das Nitrosophenylindol wird durch Chromsäure zu *Benzoylanthranilsäure* (S. 263), das Nitromethylketol durch Permanganat zu $\beta$-Nitroindol-$\alpha$-carbonsäure oxydirt (C. 1903 II, 121; 1904 I, 1216).

Auch mit Diazobenzolsalzen reagiren vorzüglich die $\alpha$-substituirten Indole: **$\beta$-Benzolazomethylketol** $(C_9H_8N)N{:}NC_6H_5$, F. 115$^0$, **$\beta$-Benzolazo-$\alpha$-phenylindol**, F. 166$^0$ (C. 1903 I, 839).

5. Aminoïndole: **$\beta$-Aminomethylketol** $C_8H_5N(CH_3)(NH_2)$, F. 113$^0$, und **$\beta$-Amino-$\alpha$-phenylindol**, F. 174$^0$, aus den entsprechenden Nitrosoverbindungen (s. oben) durch Reduction; das letztere liefert mit salpetriger Säure ein Diazid $\begin{matrix} N \\ \ddot{N} \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} C_6H_4\!\!-\!\!-\!\!\!> \\ C(C_6H_5)\!\!\!\!> \end{matrix}N$, F. 115$^0$ (vgl. Chinondiazide S. 208 u. C. 1904 I, 1356). **$\alpha$-Indylurethan** $(C_8H_6N)NHCO_2C_2H_5$, F. 110$^0$, aus $\alpha$-Indolcarbonsäureazid mit Alkohol, wird beim Verseifen zersetzt (C. 1902 I, 1230).

6. Indolcarbonsäuren: Carbonsäuren der Indole entstehen ausser 1. nach der synthetischen Bildungsweise aus den Phenylhydrazonen der Brenztraubensäure (S. 629) nach ganz ähnlichen Reactionen, wie die Pyrrolcarbonsäuren: 2. durch Erhitzen der Indole mit Na und $CO_2$; 3. durch Schmelzen der Alkylindole mit Kali (B. **21**, 1925). Beim Erhitzen für sich oder mit Kalk zerfallen die Indolcarbonsäuren in $CO_2$ und Indole.

**$\alpha$-Indolcarbonsäure** $C_8H_6N.CO_2H$, F. 200$^0$ u. Z., aus Brenztraubensäurephenylhydrazon, aus $\alpha$-Methylindol durch Kalischmelze, sowie aus *Tetrahydrocarbazol* (S. 645) durch Schmelzen mit Kali; ferner entsteht die Säure durch Reduction von o-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Zinkstaub und Eisessig, während mit Natriumamalgam n-Oxyindolcarbonsäure erhalten wird (S. 635 u. B. **30**, 1045). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid bildet $\alpha$-Indolcarbonsäure ein dem *Pyrocoll* (S. 620) analoges Imidanhydrid (B. **22**, 2503); Derivate der Säure, wie Hydrazid, Azid s. C. 1902 I, 1230.

**$\beta$-Indolcarbonsäure** $C_8H_6N.CO_2H$, F. 218$^0$ u. Z., aus Skatol durch Kalischmelze und aus Indol mit $CO_2$ und Na, bilden kein Imidanhydrid (B. **23**, 2296). **n-$\alpha$-Dimethylindol-$\beta$-carbonsäure** $C_8H_4N(CH_3)_2COOH$, F. 200$^0$, aus Acetessigestermethylphenylhydrazid $C_5H_5N(CH_3).N{:}C(CH_3).CH_2.CO_2R$.

**$\beta$-Indolessigsäure** $(C_8H_6N)$-$\beta$-$CH_2COOH$, F. 165$^0$, synthetisch aus dem Phenylhydrazon des $\beta$-Formylpropionsäureesters (Bd. I) $C_6H_5NHN{:}CHCH_2CH_2COOC_2H_5$ nach Methode 3. (S. 629) gewonnen, findet sich neben Indol, Skatol und Indol-$\beta$-propionsäure $(C_8H_6N)$-$\beta$-$CH_2CH_2COOH$ (?), F. 134$^0$, in den Fäulnisproducten von Eiweiss, und zwar entstehen die Körper aus dem

Tryptophan, welches vielleicht als Indol-β-alanin $C_8H_6N[\beta]CH_2CH(NH_2)COOH$ zu formuliren ist; letzteres gibt im Hundeorganismus Kynurensäure, γ-Oxychinolin-β-carbonsäure (s. d.) (B. **37**, 1801). **n-Methylindol-β-essigsäure**, F. 129°, aus n-Methylindol mit Diazoessigester bei 200° (C. 1899 I, 1073).

Eine **ββ-Diaethylindolenin-α-carbonsäure** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2}{N==}>CCOOH$ wird aus ββ-Diaethyl-α-methylindolenin (S. 631) durch Oxydation oder aus dem entsprechenden Aldoxim gewonnen, welches aus ββ-Diaethyl-α-methylindolenin mit $N_2O_3$ entsteht (C. 1899 I, 280; 1900 I, 867).

7. Oxyindolderivate: **Indoxyl, β-Oxyindol** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{NH}>CH$, gelbe Krystalle, F. 85°, entsteht aus Indoxylsäure beim Erwärmen mit Wasser durch $CO_2$-Abspaltung (B. **35**, 1701), sowie aus Indigoblau beim Schmelzen mit Kali unter Luftabschluss neben der sog. *Chrysanilsäure* $C_{16}H_{12}N_2O_4$ (B. **26**, 225; J. pr. Ch [2] **60**, 577). Durch directe Synthese entsteht Indoxyl aus Methylanthranilsäure $CH_3NHC_6H_4COOH$, sowie aus Phenylglycin $C_6H_5NHCH_2COOH$ durch Schmelzen mit Natriumamid (vgl. Indigosynthesen S. 640 und C. 1903 I, 110, 111). Der in den Indigopflanzen enthaltene, indigobildende Stoff, das *Indican* (S. 638), ist wahrscheinlich ein Glycosid des Indoxyls (C. 1900 I, 1294; II, 874). Das Indoxyl ist in Wasser mit gelber Fluorescenz löslich, wenig beständig und leicht verharzend. In conc. Salzsäure löst es sich mit rother Farbe. In alkalischer Lösung oxydirt es sich durch den Sauerstoff der Luft sehr bald zu *Indigoblau;* schneller erfolgt die Oxydation durch Eisenchlorid:

$$2C_8H_7ON + 2O = \underset{\text{Indigoblau.}}{(C_8H_5ON)_2} + 2H_2O$$

Beim Erwärmen mit Kaliumpyrosulfat bildet Indoxyl das Kaliumsalz der **Indoxylschwefelsäure** $C_8H_6N.O.SO_3K$, welches sich auch im Harn der Pflanzenfresser, bez. nach Eingabe von Indol auch im menschlichen Harn findet (*Harnindican)*; beim Erwärmen mit Säuren zerfällt das Salz unter Rückbildung von Indoxyl, welches, in der Kälte mit etwas $FeCl_3$ versetzt, Indigoblau bildet (Nachweis von Indoxylschwefelsäure im Harn). Synthetisch ist das Kaliumsalz der Indoxylschwefelsäure aus o-Phenylglycocollcarbonsäure durch Schmelzen mit Kali und darauf folgende Behandlung mit Kaliumpyrosulfat erhalten worden.

Schüttelt man die Kalischmelze der Anthranilinoessigsäure mit Benzylchlorid, so entsteht **O,n-Dibenzylindoxyl**, F. 166° (C. 1897 I, 862). Aus Essigsäureanhydrid und freiem Indoxyl entsteht n-**Acetylindoxyl** $C_8H_6ON(CH_3)$, F. 136°, in alkalischer Lösung dagegen O-**Acetylindoxyl** $C_8H_6N(OCOCH_3)$, F. 126°. **O,n-Diacetindoxyl**, F. 82°, aus n-Acetylindoxyl, sowie auch aus Anthranilinoessigsäure mit Essigsäureanhydrid (B. **34**, 1854; C. 1902 II, 491).

Einwirkung von Halogenen auf Indoxyl s. C. 1902 I. 1344.

**Indoxylsäure** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{NH}>C.COOH$, F. 123° u. Z., entsteht durch Schmelzen mit Aetznatron (B. **17**, 976) aus ihrem Aethylester, welcher 1. durch Reduction mit Schwefelammon aus o-Nitrophenylpropiolsäureester (S. 366) oder dessen Umlagerungsproduct, dem Isatogensäureester, sich bildet; als Zwischenglied dieser Reaction ist der Indoxanthinsäureester (B. **15**, 745) zu betrachten, den man auch durch Oxydation aus Indoxylsäureester erhalten kann:

$$(1)\quad C_6H_4\begin{cases}C\equiv C.CO_2R\\NO_2\end{cases} \xrightarrow[\text{Schwefelammon}]{H} C_6H_4\begin{cases}C.OH\\NH\end{cases}\!\!>C.CO_2R.$$

2. Durch Condensation von Anilidomalonsäureester (S. 100) beim Erhitzen auf 260—265° (B. **31**, 1816):

$$(2)\ C_6H_5NHCH<^{COOR}_{COOR} \longrightarrow C_6H_4\left\{^{C(OH)}_{NH—}\right>CCOOR.$$

3. Von technischer Wichtigkeit ist die Bildung der Indoxylsäure aus Anthranilinoessigsäure (S. 265) durch Erhitzen mit Aetzalkalien:

$$C_6H_4<^{COOH}_{NHCH_2COOH} \xrightarrow{NaOH} C_6H_4<^{C(OH)}_{NH—}>CCOOH.$$

Die Ester der Anthranilinoessigsäure werden schon durch Na-aethylatlösung zu Indoxylsäureestern condensirt; noch leichter reagiren die n-Acidyl- und n-Alkylderivate; aus letzteren erhält man n-Alkylindoxylsäureester (B. **35**, 1683, 1699).

Beim Erwärmen mit conc. $SO_4H_2$ entsteht aus Indoxylsäureester quantitativ *Indigosulfosäure* (S. 642); durch Erhitzen mit Alkali unter Durchleiten von Luft wird er in Indigo übergeführt. Durch Erhitzen des Indoxylsäureesters auf 240—260° wird er wie die Indol-α-carbonsäure (S. 632) in ein dimoleculares Imidanhydrid umgewandelt (B. **35**, 524).

Der Phenolcharacter des Indoxylsäureesters zeigt sich in seiner Löslichkeit in Alkalien, aus den Lösungen wird er durch $CO_2$ wieder abgeschieden; Jodaethyl bildet mit den Salzen des Indoxylsäureesters **Aethylindoxylsäureester** $C_8H_5(OC_2H_5)N.CO_2R$, der beim Verseifen mit Baryt **Aethylindoxylsäure**, F. 160°, gibt; diese Säure spaltet beim Erhitzen $CO_2$ ab und bildet **Aethylindoxyl** $C_8H_6(OC_2H_5)N$, das im Geruch und Verhalten dem Indol gleicht; beim Erwärmen mit HCl gibt Aethylindoxylsäure *Indoxyl*, bei Einwirkung von salpetriger Säure *Pseudoisatoxim* (S. 637).

Bei manchen Reactionen liefert Indoxyl, sowie die Indoxylsäure, Producte, die sich von einem dem Indoxyl isomeren **Pseudoïndoxyl** oder *Dihydro-β-ketoïndol* ableiten, so dass man annehmen muss, dass sich in diesen Fällen $C_6H_4<^{C.OH}_{NH}>CH$ in $C_6H_4<^{CO}_{NH}>CH_2$ umlagert (vgl. Dihydroresorcin S. **384**, Phloroglucin S. 197 u. a.). In der letzteren Form reagiren Indoxyl und Indoxylsäure mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren, wie Benzaldehyd, Brenztraubensäure u. s. w. unter Bildung von sog. **Indogeniden**, die 2-werthige Gruppe $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C=$ wird **Indogen** genannt (B. **16**, 2197):

$$C_6H_4<^{CO}_{NH}>C=CH.C_6H_5 \qquad C_6H_5<^{CO}_{NH}>C=C(CH_3)CO_2H.$$

Indogenid des Benzaldehyds — Indogenid der Brenztraubensäure.

Die Indogenide des Protocatechualdehyds und der Amidobenzaldehyde haben Farbstoffcharacter (C. **1903** I, 34). Bei Einwirkung von Isatin auf Indoxyl (B. **17**, 976) entsteht das Indogenid **Indirubin** (S. 643):

$$C_6H_4<^{CO}_{NH}>CH_2 + OC<^{C_6H_4}_{CO}>NH \longrightarrow C_6H_4<^{CO}_{NH}>C=C<^{C_6H_4}_{CO}>NH$$

welches isomer ist mit Indigoblau; letzteres entsteht durch Oxydation von Indoxyl (S. 633) und ist demnach als **Diindogen** aufzufassen:

$$C_6H_4<^{CO}_{NH}>C=C<^{CO}_{NH}>C_6H_4$$

Indigoblau (Diindogen)

β-**Aethoxy-α-methylindol** $C_8H_5N(OC_2H_5)(CH_3)$, F. 142⁰, aus Aethoxyacetonphenylhydrazon $C_6H_5NHN:C(CH_3)CH_2OC_2H_5$ (B. **25**, R. 417).

Eine mit der Indoxylsäure isomere **n-Oxyindol-α-carbonsäure**, F. 159⁰ u. Z., entsteht aus o-Nitrobenzylmalonsäure durch Kochen mit Natronlauge: $C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2-CH(COOH)_2} \rightarrow C_6H_4<^{N(OH)}_{CH=\!=}>C(COOH)$, sowie bei der Reduction von o-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Natriumamalgam. Durch Reduction geht die Säure leicht in α-Indolcarbonsäure über. Durch Oxydation mit $MnO_4K$ liefert sie: o-Azoxybenzoësäure, mit Chromsäure: Isatin. Sie lässt sich leicht in der NOH-Gruppe acidyliren und alkyliren. Chlorkalk, $H_2O_2$ u. a. wandeln die n-Oxyindolcarbonsäure in einen blauen, dem Indigo ähnlichen, aber alkalilöslichen und unbeständigen Farbstoff: **Indoxin** um, beim Lösen in conc. $SO_4H_2$ und Stehen der verdünnten Lösung an der Luft scheidet sich **Indigo** in guter Ausbeute ab (B. **29**, 639; **30**, 1045, 1052).

α-**Phenyl-oxyindol** $C_8H_5N(C_6H_5)(OH)$, F. 175⁰, bildet sich aus Benzoïnoxim mit conc. $SO_4H_2$; es ist zweifelhaft, ob die Hydroxylgruppe am Stickstoff oder einem der C-Atome steht (vgl. B. **29**, 2062).

**Hydroïndolderivate:** Ein Hydroderivat des Indols selber ist nicht bekannt, dagegen sind aus Alkylindolen durch Reduction mit Sn und Salzsäure Dihydroderivate erhalten worden; aus α-Methylindol (Methylketol) entsteht:

**Dihydromethylketol,** *α-Methylindolin* $C_6H_4<^{CH_2}_{NH}>CH.CH_3$, Kp. 227⁰; es zeigt ein von der Muttersubstanz sehr verschiedenes Verhalten, steht in seinen Eigenschaften den *alkylirten Anilinen* nahe, und verhält sich zum Tetrahydrochinaldin (s. d.), das den sechsgliedrigen hydrirten Pyridinring mit dem Benzolring condensirt enthält, wie Aethyl- zu Propylanilin *(cyclische Homologie* vgl B. **26**, 1285). durch Silbersulfat kann Dihydromethylketol wieder zu Methylketol oxydirt werden (B. **27**, 827), durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor gibt es o-*Propylanilin* (C. 1898 II, 714). Mit Malonsäureester liefert Dihydromethylketol ein tricyclisches Condensationsproduct (B. **26**, 1298):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2\\ [2]NH\end{cases}>CHCH_3 + \frac{ROOC}{ROOC}>CH_2 \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2\\ [2]N-\\ [3]CO.CH_2.CO.\end{cases}>CHCH_3$$

α,α-**Dimethylindolin** $C_6H_4<^{CH_2}_{NH}>C(CH_3)_2$, Kp. 210⁰, entsteht durch Destillation des o-Isopropylamidobenzylalkohols. Das isomere **β,β-Dimethylindolin,** F. 35⁰, Kp. 228⁰, wird durch Reduction des β,β-Dimethylindolinons (S. 636) oder besser aus dem Condensationsproducte des Isobutylidenphenylhydrazons, dem trimolecularen *β,β-Dimethylindolenin:* $[C_6H_4<^{C(CH_3)_2}_{N=\!=\!=}>CH]_3$, durch Reduction gewonnen (M. **18**, 115).

n,β,β-Trialkyl-α-alkylenindoline wie **Trimethylmethylenindolin** $C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)_2\\ N(CH_3)\end{cases}>C:CH_2$, Kp.$_{21}$ 129⁰, **n-Phenyl-β,β-dimethyl-α-methylenindolin,** Kp.$_{52}$ 208⁰, u. a. m. wurden synthetisch aus den as-Alkylphenylhydrazonen geeigneter Ketone, sowie durch erschöpfende Alkylirung von Indolen (vgl. S. 630) erhalten; sie liefern bei der Oxydation Indolinone (s. u.).

Sauerstoffhaltige Abkömmlinge der Dihydroïndole: Indolinole und Indolinone werden ebenfalls synthetisch aus Phenyl-

hydrazinderivaten gewonnen (vergleiche S. 629): **n,β,β-Trimethylindolinol** $C_6H_4<^{C(CH_3)_2}_{N(CH_3)}>C<^{H}_{OH}$, F. 95°, und **n-Phenyl-β,β-dimethylindolinol**, F. 125°, entstehen aus dem as-Phenylmethyl- und dem Diphenylhydrazon des Isobutyraldehyds mit alkohol. HJ-Säure oder Zinnchlorür und Salzsäure. Durch Erwärmen mit Salzsäure werden sie unter Wanderung einer Methylgruppe in Trimethyl- bezw. Phenyldimethylindol umgewandelt (M. **21**, 156).

α-Indolinone sind auch aufzufassen als *Lactame* der o-*Amidophenylessigsäure*reihe und als solche z. Th. bereits früher beschrieben worden. Es interessirt hier besonders ihre Synthese aus *Acidylphenylhydraziden* beim Erhitzen mit Kalk (M. **18**, 95, 527): $C_6H_5NH.NH.COCH_3 \rightarrow C_6H_4\left\{^{CH_2}_{NH}\right.>CO$; ähnlich reagiren Propionyl-, Butyryl-, Isobutyryl- und Phenacetylphenylhydrazid, Propionyl- und Isobutyryl-Methylphenylhydrazid: **β-Methyl-α-indolinon**, *Atroxindol*, F. 123° (vgl. S. 268). **β-Aethyl-** und **β-Phenylindolinon**, F. 102° und 183° **β-Isopropylindolinon**, F. 106° (C. 1903 II, 887). **β.β-Dimethylindolinon**, F. 151°. **n-β,β-Trimethylindolinon**, F. 47°, Kp. 265°, entsteht auch aus dem entsprechenden Indolinol (s. o.) sowie aus den Trimethylalkylenindolinen durch Oxydation (S. 635).

Von den sauerstoffhaltigen Hydroïndolderivaten seien besonders hervorgehoben die folgenden drei Substanzen, welche zum Indigoblau oder Indigotin hinüberleiten, mit welchem sie in genetischer Beziehung stehen:

1. **Oxindol**, *α-Indolinon* $C_6H_4<^{CH_2}_{NH}>CO$, Eigenschaften vgl. S. 267, entsteht auch aus Acetphenylhydrazid mit Kalk (s. o.), es ist zuerst durch Reduction von Dioxindol erhalten worden und oxydirt sich im feuchten Zustande an der Luft bald wieder zu diesem; es reducirt daher ammoniakalische Silberlösung. Mit $N_2O_3$ bildet es Isatoxim (S. 637), letzteres wird durch Reduction in **Amidooxindol** und dieses durch Oxydation in Isatin verwandelt:

$$\underset{\text{Oxindol}}{C_6H_4<^{CH_2}_{NH}>CO} \xrightarrow{N_2O_3} \underset{\text{Isatoxim}}{C_6H_4<^{C:(NOH)}_{NH}>CO} \xrightarrow{H} \underset{\text{Amidooxindol}}{C_6H_4<^{CH(NH_2)}_{NH}>CO} \xrightarrow{O} \underset{\text{Isatin.}}{C_6H_4<^{CO}_{NH}>CO}$$

2. **Dioxindol** $C_6H_4<^{CH.OH}_{NH}>CO$, Eigenschaften S. 321, erhält man aus o-Nitromandelsäure sowie aus Isatin durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure (B. **37**, 938), durch Oxydation wird es wieder in Isatin und Isathyd (S. 637) verwandelt.

3. **Isatin** $C_6H_4<^{CO}_{NH}>CO$ oder $C_6H_4<^{CO}_{N}>C.OH$, Eigenschaften S. 331; von den Bildungsweisen des Isatins sind hier hervorzuheben: 1. die Bildung aus *Indigo* durch Oxydation mit Salpetersäure (J. pr. Ch. [2] **24**, 11; **25**, 434). 2. aus *Oxindol* und *Dioxindol* durch Oxydation. 3. aus o-*Nitrophenylpropiolsäure* durch Alkali, dabei findet zunächst Umlagerung in *Isatogensäure* statt (vgl. S. 633), welche unter $CO_2$-Abspaltung Isatin gibt:

$$C_6H_4<{C\equiv C.COOH \atop NO_2} \longrightarrow C_6H_4\left\langle {CO \atop N} \right. \!\!>\!C.CO_2H \!\!<\!\! {\atop \dot{O}} \longrightarrow C_6H_4<{CO \atop N}>C(OH);$$

setzt man der alkalischen Lösung von o-Nitrophenylpropiolsäure noch ein Reductionsmittel zu, so entsteht statt Isatin *Indigo* (s. u.).

4. Aus **Isatinanilid** $C_6H_4<{CO \atop NH}>C:NC_6H_5$, braunviolette Nadeln, F. 126⁰ (Synthesen desselben vgl. S. 640), wird Isatin durch Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure erhalten (C. 1900 II, 929).

Mit $H_2S$ in saurer Lösung liefert Isatinanilid **Thioisatin** $C_6H_4(C_2OSNH)$, das sehr leicht unter Schwefelabspaltung: Indigo, mit alkalischer Bleilösung aber Isatin gibt (C. 1902 I, 1429).

Verhalten: 1. Durch Oxydation des Isatins mit Chromsäure in Eisessig entsteht *Isatosäureanhydrid* $C_6H_4<{NH-CO \atop CO-\dot{O}}$ (S. 264), mit Salpetersäure *Nitrosalicylsäure*, 2. durch Reduction zunächst *Isathyd* $C_{16}H_{12}O_4$ (Constit. vgl. B. 37, 940) (mit Schwefelammon), dann Dioxindol und Oxindol. 3. $NH_3$ und primäre Amine bilden sog. *Imesatine* der allgemeinen Formel $C_6H_4<{C(NR) \atop NH}>CO$, welche durch Alkali wieder in Isatin und Amine gespalten werden (vgl. oben: Isatinanilid), o-Phenylendiamin liefert sog. *Indophenazin* (B. 29, 194, 1030; 35, 4331); Piperidin gibt ein *Dipiperidylisatin* $C_8H_5NO(NC_5H_{10})_2$, welches in einen indigoähnlichen Farbstoff *Isatinblau* übergeführt werden kann (B. 24, 1366). 4. Mit Benzolkohlenwasserstoffen, Phenolen u. s. w. condensirt sich Isatin unter Wasseraustritt. Mit Thiophen liefert es den blauen Farbstoff *Indophenin* $(C_8H_5NO_2 + C_4H_4S - H_2O)$; ähnliche Producte werden auch mit Furfuran und Pyrrol gebildet (S. 602). 5. Von der Hydroxyl- oder Laktimform des Isatins leiten sich Alkalisalze ab, aus deren Lösungen Silbernitrat **Isatinsilber** $C_8H_4(OAg)NO$ fällt; letzteres gibt mit Jodalkylen O-Alkylisatine: **Methylisatin** $C_8H_4(OCH_3)NO$, F. 102⁰, **Aethylisatin** $C_8H_4(OC_2H_5)NO$, F. 88⁰, welche sich wieder zu Isatin oder isatinsauren Salzen verseifen lassen. 6. Von der Laktam- oder Pseudoform des Isatins leiten sich ab: n-**Methyl-ψ-isatin**, $C_6H_4(C_2O_2)NCH_3$, F. 134⁰, und n-**Aethyl-ψ-isatin**, F. 95⁰, welche aus n-Methyl- und n-Aethylindol durch NaOBr (S. 631) entstehen; Aethyl-ψ-isatin entsteht auch aus Aethyl-ψ-isatinaethyloxim (S. 638). n-**Acetyl-ψ-isatin** $C_6H_4:(C_2O_2N.C_2H_3O)$ (S. 331), aus Isatin und Acetanhydrid. 7. Ebenso leiten sich vom Isatin 2 *isomere Isonitrosoverbindungen* ab: Isatoxim und Pseudoisatoxim. **Isatoxim** $C_6H_4<{C(NOH) \atop N}>COH$, F. 202⁰ u. Z., entsteht aus Isatin mit Hydroxylamin oder aus Oxindol mit $N_2O_3$ (S. 636) und bildet bei der Reduction Amidooxindol, das zu Isatin oxydirt werden kann; aus Aethyljodid und Isatoximsilber entsteht ein Mono- und ein Diaethylaether, welche nach dem Verseifen ebenfalls in Isatin übergeführt werden können, daher die Aethylgruppen an O gebunden enthalten. **Pseudoisatoxim** $C_6H_4<{CO \atop NH}>C{=}NOH$, F. 200⁰ u. Z., entsteht aus O-Aethylindoxylsäure mit $N_2O_3$ (S. 634), gibt mit Aethyljodid ebenfalls eine Mono- und eine Diaethylverbindung $C_6H_4<{CO \atop NH}>C:NOC_2H_5$ und

$C_6H_4<_{N(C_2H_5)}^{CO}>C{:}NOC_2H_5$, von denen nur die erstere in Isatin umgewandelt werden kann, während aus der Diaethylverbindung n-Aethyl-ψ-isatin entsteht. Durch Reduction von n-Aethyl-ψ-isatin-aethyloxim entsteht n-*Diaethylindigo* (S. 642 u. B. **16**, 2201). n-Acetyl-ψ-isatin gibt mit Hydroxylamin ein **Dioxim.** **Isatinsemicarbazon** $C_8H_5NO(:NNHCONH_2)$, s. B. **29**, 1030.

8. Beim Erwärmen von Isatin mit $PCl_5$ in Benzollösung entsteht **Isatinchlorid** $C_6H_4<_{N}^{CO}>CCl$, F. 180° u. Zers., welches sich in Aether mit blauer Farbe löst; durch Reduction mit HJ in Eisessiglösung oder Zinkstaub wird es in *Indigoblau* übergeführt:

$$2C_6H_4<_{N}^{CO}>CCl \xrightarrow{4H} C_6H_4<_{NH}^{CO}>C{=}C<_{NH}^{CO}>C_6H_4 + 2HCl.$$

In gleicher Weise entstehen aus im Benzolkern substituirten Isatinen Substitutionsproducte des Indigoblau: *Dibrom-*, *Dinitro-*, *Dimethylindigoblau.*

**Indigoblau** (*Indigotin*) $C_6H_4<_{NH}^{CO}>C{-}C<_{NH}^{CO}>C_6H_4$ bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen Indigo, welcher aus verschiedenen Indigoferaarten (*Indigofera tinctoria*, *Anil* u. a.; China, Indien) und in geringerer Menge aus Waid (*Isatis tinctoria*: Europa) gewonnen werden kann. Der in diesen Pflanzen enthaltene, Indigo-bildende Stoff, das *Indican*, ist wahrscheinlich eine Glucoseverbindung des Indoxyls (S. 633): $C_8H_6ON(C_6H_{11}O_5)$. Dieses Glycosid wird beim Stehenlassen der mit Wasser übergossenen Pflanzentheile an der Luft durch Einwirkung eines Fermentes oder beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose und Indoxyl gespalten, welches letztere durch den Luftsauerstoff zu Indigo oxydirt wird (C. 1898 II, 203; 1900 I, 1294; II, 874; vgl. B. **35**, 4338). Neuerdings werden in Deutschland grosse Mengen Indigo künstlich auf synthetischem Wege hergestellt.

Der käufliche natürliche Indigo enthält neben Indigoblau (20—90 pct.) noch verschiedene andere wenig untersuchte Substanzen, wie *Indigoleim*, *Indigobraun*, *Indigoroth*, die durch aufeinanderfolgende Behandlung mit verdünnter Essigsäure, Kalilauge und heissem Alkohol entfernt werden können. Vortheilhafter reinigt man den natürlichen Indigo, indem man ihn zu Indigoweiss (S. 643) reducirt, welches in Alkalien löslich ist, und darauf durch Schütteln mit Luft wieder zu Indigoblau oxydirt, welches sich dann rein abscheidet (A. **195**, 305). Ein viel reineres Ausgangsmaterial bietet heutzutage der synthetische Indigo dar.

Geschichte (vgl. B. **33**, Sonderheft S. LI): Der Indigo war schon im Alterthum bei den Völkern des Orients ein geschätzter Farbstoff (Dioscorides, Plinius: ἰνδικόν, indicum). In Europa wurde er erst nach Erschliessung des Seeweges nach Ostindien zu Beginn des 16. Jahrhunderts in der Färberei allgemeiner gebräuchlich. Mit dem seither jährlich in grossen Quantitäten pro-

ducirten und hauptsächlich aus Bengalen, Java und Centralamerika eingeführten Pflanzenindigo tritt erst in den letzten Jahren der fabrikmässig auf synthetischen Wegen aus Theerproducten hergestellte Indigo ernstlich und erfolgreich in Concurrenz.

Zur Zeit der Alchymisten hat man in Europa vielfach den Indigo für ein Mineral oder Metall gehalten (vgl. Schultz: Steinkohlentheer, 2. Aufl. II, 883), vermuthlich seines kupferfarbenen Glanzes wegen. Nähere Untersuchungen der chemischen Natur des Indigo haben erst im 19. Jahrhundert stattgefunden. Die Oxydation des Indigo zu Isatin mit Salpetersäure wurde 1841 gleichzeitig von Erdmann und Laurent, die Bildung von Anilin durch Destillation mit Kali 1848 von Fritzsche beobachtet. 1865 führten Baeyer und Knop den Indigo durch Reduction in Dioxindol, Oxindol und Indol über, welches letztere Baeyer und Emmerling 1869 synthetisch aus o-Nitrozimmtsäure erhielten. 1870 bewirkten Engler und Emmerling die erste Indigosynthese durch Erhitzen von o-Nitroacetophenon mit Zinkstaub und Kalk (B. 28, 309) und 1874 erhielt Nencki den Indigo aus Indol durch Oxydation mit Ozon. 1870 bis 1878 lehrten Baeyer und seine Schüler die Constitution und Synthese des Oxindols oder o-Amidophenylessigsäurelactams, dessen Ueberführung in Isatin, sowie verschiedene Methoden zur Ueberführung von Isatin in Indigoblau kennen. Isatin erhielten 1879 Claisen und Shadwell auch aus o-Amidobenzoylameisensäure. 1880—82 erbrachte Baeyer durch eine Reihe neuer Synthesen (s. u.) des Indigos sichere Constitutionsbeweise, sowie glatte Darstellungsmethoden. Von den seit dieser Zeit in grosser Zahl ausgeführten Indigosynthesen hat sich besonders die von Heumann im Jahre 1890 aus o-Phenylglycincarbonsäure durch Alkalischmelze und darauffolgende Oxydation erzielte Synthese des Indigotins durch fortgesetzte Bemühungen in eine technisch in grossem Massstabe verwerthbare Form bringen lassen (vgl. C. 1901 I, 1325).

## Synthesen des Indigoblau.

Die Vorproducte, welche zur directen Synthese des Indigoblau dienen, sind bei den meisten Methoden das Isatin oder das Indoxyl, bez. Derivate dieser beiden Körper; auch der Pflanzenindigo verdankt wahrscheinlich seine Bildung erst einer Oxydation von Indoxyl (vgl. S. 638).

1. Das Indoxyl wird am besten durch Oxydation mit Eisenchlorid in Indigo übergeführt:

$$2C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}>CH + 2O = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C{=}C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4 + 2H_2O.$$

a. Zur Darstellung des Indoxyls bez. von Derivaten desselben dient in der Technik die Anthranilsäure (S. 262). Zur Bereitung der letzteren geht man von dem im Steinkohlentheer in reichlichster Menge vorhandenen Naphtalin aus, welches durch Oxydation mit Schwefelsäure und Quecksilber Phtalsäureanhydrid gibt. Dieses wird mit $NH_3$ in Phtalimid und letzteres mit Brom und Alkali in Anthranilsäure umgewandelt.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH{:}CH\\CH{:}CH\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix}.$$

Aus der Anthranilsäure erhält man 1. durch Erhitzen mit Chloressigsäure, 2. durch Condensation mit Formaldehyd und Blausäure und darauf-

folgendes Verseifen, oder 3. durch Verschmelzen mit Polyhydroxylverbindungen wie Glycerin, Mannit, Cellulose etc. und Aetzkali: *Anthranilinoessigsäure* oder *Phenylglycin-o-carbonsäure* $C_6H_4<^{COOH}_{NHCH_2COOH}$; diese geht durch weitere Kalischmelze unter Luftabschluss oder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Indoxylderivate (S. 633) über, welche sich in der oben skizzirten Weise in Indigo überführen lassen.

b. Vgl. ferner die Synthesen des Indoxylcarbonsäureesters (aus *Anthranilinoessigester* und aus *Anilinomalonsäureester*) und dessen Ueberführung in Indoxylsäure und Indoxyl (S. 634).

c. Ihren Ausgang nahmen diese Synthesen von der Beobachtung der Bildung des Indigo (bez. Indoxyl) aus *Phenylglycocoll* $C_6H_5NHCH_2COOH$ durch Kalischmelze etc.; wie Phenylglycocoll verhalten sich Tolyl-, Xylyl-, Naphtyl-, Phenylmethylglycocoll, welche Derivate des Indigoblau bilden; mit rauchender Schwefelsäure liefern diese Körper die entsprechenden Indigosulfosäuren (B. **23**, 3043, 3431; **24**, R. 380; **25**, R. 488; **26**, 2547, R. 633). Zu dieser Gruppe von Synthesen gehört auch die Bildung des Indigo aus *Aethylenanthranilsäure* $C_6H_4<^{NHCH_2CH_2NH}_{COOH\quad HOOC}>C_6H_4$ durch Kalischmelze (B. **28**, 1685). Auch durch Schmelzen von *Phenylhydantoïn* (S. 93 u. C. 1902 II, 173), *Bromacetanilid* $C_6H_5NHCO.CH_2Br$ bez. *Diphenyldiketopiperazin* mit Kali entsteht Indoxyl (B. **23**, 3289; C. 1900 II, 581; 1902 I, 476; 1904 I, 771).

2. Das Isatin kann man entweder in Isatinchlorid und dieses mit Zinkstaub in Indigo umwandeln (vgl. S. 638), oder es wird das Isatinanilid mittelst Schwefelammon zu Indigo reducirt (C. 1901 I, 867):

$$2C_6H_4<^{CO}_{NH}>C:NC_6H_5+4H=C_6H_4<^{CO}_{NH}>C=C<^{CO}_{NH}>C_6H_4+2C_6H_5NH_2.$$

a. Um Isatinanilid bez. Isatin technisch darzustellen, geht man vom Diphenylthioharnstoff aus; dieser gibt beim Entschwefeln mit bas. Bleicarbonat: Carbodiphenylimid (S. 99), welches durch der Reactionsmasse beigegebenes Alkalicyanid unter Addition von HCN in *Carbodiphenylimidhydrocyanid* übergeht. Letzteres liefert mit gelbem Schwefelammon ein *Thiamid*; dieses condensirt sich beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure zu Isatinanilid, das mit verd. Schwefelsäure in Isatin und Anilin gespalten wird (C. 1900 II, 928, 929, 1250; 1901 I, 71; D. R. P. 113979):

$$^{C_6H_5NH}_{C_6H_5NH}>CS \xrightarrow[+HCN]{-H_2S} {}^{C_6H_5NH}_{C_6H_5N}\geqslant C.CN \rightarrow {}^{C_6H_5NH}_{C_6H_5N}\geqslant C.CSNH_2 \rightarrow C_6H_4\left\{^{CO}_{NH}\right.>C:NC_6H_5.$$

b) Isatinanilid wird auch durch Condensation des Einwirkungsproductes von Anilin und Hydroxylamin auf Chloral, des Isonitrosoaethenyldiphenylamidins $^{C_6H_5NH}_{C_6H_5N}\geqslant C.CH:NOH$ mit conc. Schwefelsäure erhalten (C. 1900 II, 929).

Die folgenden von A. v. Baeyer und seinen Schülern ausgeführten älteren Synthesen 3., 4. und 5. des Indigo haben zum Theil nur noch theoretisches Interesse:

3. o-Nitrobenzaldehyd (S. 228) condensirt sich mit Aceton zu o-*Nitrophenylmilchsäureketon*, dieses Keton wird durch Alkalien glatt in Essigsäure, Wasser und Indigoblau zerlegt:

$$2C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH(OH)CH_2COCH_3\\NO_2\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right.>C{:}C<\left.\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\}C_6H_4 + 2CH_3COOH + 2H_2O$$

4. o-Nitrophenylpropiolsäure (S. 366) wird durch alkalische Reductionsmittel nach intermediärer Umlagerung in Isatogensäure (vgl. S. 636) unter $CO_2$-Abspaltung zu Indigo reducirt:

$$2C_6H_4\left\{\begin{matrix}C{:}CCOOH\\NO_2\end{matrix}\right. \rightarrow 2C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_CCOOH\\N\angle\dot{O}\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right.>C{:}C<\left.\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\}C_6H_4.$$

5. Andrerseits kann man o-Nitrophenylpropiolsäure durch $CO_2$-Abspaltung in o-Nitrophenylacetylen verwandeln, dessen Cu-Verbindung durch Ferricyankali zu $o_2$-*Dinitrodiphenyldiacetylen* (S. 512) condensirt wird; letzteres wird durch Alkali in Diisatogen, durch Reductionsmittel in Indigo umgewandelt:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C{:}C.C{:}C\\NO_2\ NO_2\end{matrix}\right\}C_6H_4 \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.C.C.CO\\ \diagup\ |\ \ |\ \diagdown\\N-O\ O-N\end{matrix}\right\}C_6H_4 \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right.>C{:}C<\left.\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\}C_6H_4.$$

6. Bei vorsichtigem Erhitzen von o-*Nitroacetophenon* $C_6H_4(NO_2)COCH_3$ mit Zinkstaub bildet sich in geringer Menge ein Sublimat von Indigo. *Benzyliden-o-nitroacetophenon* $C_6H_4<\begin{matrix}COCH{:}CHC_6H_5\\NO_2\end{matrix}$ (2 Mol.) zerfällt unter dem Einfluss des Sonnenlichtes in Indigo und Benzoësäure (B. **28**, 2497).

7. n-*Oxyindolcarbonsäure*, aus o-Nitrobenzylmalonester oder aus o-Nitrophenylbrenztraubensäure gewonnen (S. 635), geht durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure und darauffolgender Oxydation mit Luft in Indigo über:

$$2C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2COCOOH\\NO_2\end{matrix}\right. \rightarrow 2C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH=\\N(OH)\end{matrix}\right.>CCOOH \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right.>C{:}C<\left.\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\}C_6H_4$$

**Constitution des Indigoblau:** Die oben angenommene Formel des Indigoblau stützt sich auf folgende Thatsachen:

1. Die Dampfdichte entspricht der Molecularformel $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

2. Die glatte Bildung des Indigoblau aus Indoxyl und Isatin, sowie die leichte Umwandlung in diese und andere Indolkörper, spricht dafür, dass die obige Formel durch Vereinigung zweier Gruppen $C_6H_4<\begin{matrix}\ddot{C}\\ \dot{N}\end{matrix}>C{:}$ zustande kommt.

3. Dass diese beiden Reste durch C-Bindung an einander gekettet sein müssen, erhellt aus der Synthese aus Di-(o-nitrophenyl)-diacetylen (s. o.), welche das Diphenyldiacetylen $C_6H_5C{:}C-C{:}C.C_6H_5$ als den Grundkohlenwasserstoff des Indigo erscheinen lässt.

4. Für das Vorhandensein von NH-Gruppen spricht die Bildung von n-Diaethylindigo aus n-Aethyl-ψ-isatin (S. 637).

Eigenschaften: Indigoblau stellt ein dunkelblaues Pulver dar, das durch Reiben einen kupferrothen, metallglänzenden

Strich erhält, sublimirt bildet es kupferrothe, metallglänzende Prismen. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, sowie in Alkalien und verd. Säuren unlöslich, geruch- und geschmacklos. In heissem Anilin löst es sich mit blauer, in geschmolzenem Paraffin mit purpurrother Farbe — ein Verhalten, das an die verschiedenen Färbungen der Jodlösungen erinnert — und kann aus diesen Lösungsmitteln in Krystallen des rhombischen Systems, welche starken Dichroïsmus zeigen (C. 1900 I, 771), erhalten werden; aus heissem Terpentinöl krystallisirt es in schönen blauen Tafeln, aus geschmolzenem Phtalsäureanhydrid in glänzenden Nadeln. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck verwandelt es sich unter theilweiser Verkohlung, bei 30—40 mm Druck ohne Zersetzung in einen dunkelrothen Dampf.

Ueber das Absorptionsspectrum des Indigo und seiner Derivate s. B. **18**, 1426.

Das Färben der Gespinstfaser mit Indigo geschieht nach folgenden Verfahren: 1. Man taucht Wolle in die wässrige Lösung der Indigodisulfosäure (s. u.), die sich direct fixirt (*Sächsischblaufärberei*), oder 2. man verwandelt das Indigoblau durch Reduction in Indigoweiss (S. 643) (*Indigoküpe*), tränkt mit der Küpenlösung das Gewebe (Wolle oder Baumwolle) und setzt es der Luft aus, wobei das wiedergebildete Indigoblau sich in den Fasern absetzt.

Abkömmlinge des Indigoblau: Beim Behandeln mit alkalischer Hydroxylaminlösung gibt der Indigo ein Monoxim $C_{16}H_{10}N_2O(NOH)$, braunviolette Nädelchen, F. 205° u. Z. (B. **31**, 1252).

Aus substituirten Isatinen, o-Nitroacetophenonen, o-Nitrophenylmilchsäureketonen u. s. w. (vgl. die Bildungsweisen S. 640 und 641) entstehen **Dichlor-, Dibrom-, Dinitro-, Diamino-indigo** (C. 1903 I, 291, 775). **Chlor- und Bromindigotine** können auch durch directe Substitution aus Indigo gewonnen werden (C. 1902 I, 551; 1904 I, 848, 1046). **Bz-Dimethylindigo** $(CH_3)C_6H_3(C_4O_2N_2H_2)C_6H_3(CH_3)$ entsteht aus Nitro-m-toluylaldehyd (vgl. Bildungsweise 3 S. 641; C. 1899 I, 1074). **n-Diaethylindigo** $(C_6H_4{:}C_2ON.C_2H_5)_2$ aus Aethyl-ψ-isatinaethyloxim (S. 637).

α- und β-**Naphtylindigo** $(C_{10}H_6{:}C_2ONH)_2$ entstehen durch Verschmelzen der Naphtylamine mit Chloressigsäure und Kalihydrat und darauf folgende Oxydation entsprechend der Bildungsweise 1 c) (S. 640) des Indigoblaus (B. **26**, 2547), sowie auch aus den mittelst Naphtylamidomalonsäureestern gewonnenen *Naphtindoxylsäureestern* nach Bildungsweise 1 b) (B. **32**, 1236). Aus β-Naphtindigo wurde β-Naphtisatin erhalten (B. **36**, 1736).

In conc. $H_2SO_4$ löst sich Indigo mit grüner Farbe; erst bei längerem Erwärmen der Lösung entsteht **Indigomonosulfosäure**, *Phönicinschwefelsäure* $C_{16}H_9N_2O_2.SO_3H$, welche aus der Lösung durch Wasser als blaues Pulver gefällt wird und purpurrothe wasserlösliche Salze bildet. **Indigodisulfosäure** und **Indigotrisulfosäure** (C. 1899 II, 1052) entstehen durch stark rauchende Schwefelsäure; die Disulfosäure bildet Alkalisalze, die in Salzlösungen schwer löslich sind und in Teigform als *Indigocarmin* in den Handel kommen; dass die Sulfogruppen in dieser Säure sich in p-Stellung zu den beiden Imidgruppen befinden, geht aus der Synthese der Disulfosäure mittelst Anthranilidoessig-p-sulfosäure hervor (B. **34**, 1860).

**Indigodicarbonsäure** $C_{16}H_8N_2O_2(COOH)_2$ entsteht aus o-Nitrophtal-aldehydsäure $C_6H_3(COOH)<^{COH}_{NO_2}$ wie Indigo aus o-Nitrobenzaldehyd.

Durch Oxydation des Indigo mit Permanganat in Essigsäure entsteht ein Product, das wahrscheinlich als Diacetylderivat eines Dioxyindigo $C_{16}H_{10}N_2O_2(OH)_2$ aufzufassen ist (C. 1898 II, 814).

**Indigoweiss** $C_{16}H_{12}N_2O_2$ entsteht durch Reduction von Indigoblau mittelst Zinkstaub und Alkali, Hydrosulfit oder Electrolyse (vgl. S. 642; C. 1899 II, 235). Aus alkalischer Lösung wird es bei Luftabschluss durch Salzsäure als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt, der sich in Alkohol, Aether und Alkalien mit gelblicher Farbe löst. An der Luft oxydirt es sich wieder zu Indigoblau. Da es aus Indigo durch Aufnahme zweier H-Atome entsteht und phenolartigen Character zeigt, schreibt man dem Indigoweiss die Formel eines *Diindoxyls* zu: $C_6H_4<^{C(OH)}_{NH}>C-C<^{C(OH)}_{NH}>C_6H_4$.

Ueber Acylderivate des Indigoweiss vgl. B. **34**, 1858; **36**, 2762.

Isomer mit Indigoblau sind: 1. Indigopurpurin, das im Pflanzenindigo enthalten ist und neben Indigo aus Isatinchlorid entsteht; als identisch mit Indigopurpurin (B. **28**, 540) hat sich Indirubin, das Indogenid des Pseudoisatins (S. 634) erwiesen; 2. Indin, aus Isathyd (S. 636) mit Kali oder aus Dioxindol gewonnen.

**8. Dibenzofurfuran, Diphenylenoxyd**

```
CH≠CH\C——C/CH≷CH
|      ||   ||     |
CH≷CH/C\O/C\CH≠CH
```

F. 81°, Kp. 288°, findet sich in kleinen Mengen im sog. *Stubbfett* (S. 558) und in der Fluorenfraction des Steinkohlentheers, in welcher es durch Ueberführung in $o_2$-Diphenol mittelst Kalischmelze nachgewiesen wurde (B. **34**, 1662); synthetisch entsteht Diphenylenoxyd 1. durch Destillation von Phenylphosphat (S. 175) mit Kalk, 2. von Phenol mit Bleioxyd, 3. aus Phenylaether beim Leiten durch glühende Röhren, 4. aus $o_2$-Diphenol $HO[2]C_6H_4.C_6H_4[2]OH$ durch Schmelzen mit Chlorzink (B. **34**, 1663), 5. aus der Diazoverbindung des o-Amidophenylaethers durch Zersetzen mit Schwefelsäure, ähnlich wie Fluorenon aus o-Amidobenzophenon (vgl. S. 566 und B. **29**, 1876), 6. am besten aus der Tetrazoverbindung des $o_2$-Diamidodiphenyls (S. 448) durch verdünnte Säuren (B. **25**, 2746):

$$C_6H_4\!\begin{array}{c}—————\\ \diagdown NH_2 \quad H_2N \diagup\end{array}\!C_6H_4 \xrightarrow{N_2O_3} C_6H_4\!\begin{array}{c}——\\ \diagdown O \diagup\end{array}\!C_6H_4$$

Diphenylenoxyd bildet beim Schmelzen mit Aetzkali $o_2$-Biphenol (s. o.), beim Erhitzen mit $Al_2Cl_6$: Phenol (B. **34**, 1664); mit Brom gibt es **Dibromdiphenylenoxyd**, F. 185°, mit rauchender Salpetersäure **Dinitrodiphenylenoxyd**, F. 200°. **Diamidodiphenylenoxyd**, F. 188°, liefert *substantive Azofarbstoffe* (vgl. S. 449). **Acetyldiphenylenoxyd**, F. 81°, s. B. **24**, R. 744. **Diphenylenoxydsulfosäure** ist sehr beständig (B. **34**, 1666).

Durch Na und Alkohol wird Diphenylenoxyd zu **Tetrahydrodiphenylenoxyd** $C_6H_4\!\begin{array}{c}——\\ \diagdown O \diagup\end{array}\!C_6H_8$, Kp. 269°, reducirt; ebenso liefert β-**Dinaphtylenoxyd**,

$C_{10}H_6[\beta]$—$[\beta]C_{10}H_6$ (verbunden durch O), ein Tetrahydroderivat, dagegen gibt **α-Dinaphtylenoxyd** $C_{10}H_6[\alpha]$—$[\alpha]C_{10}H_6$ (verbunden durch O), ein Octohydroderivat (C. 1902 II, 1468).

**9. Dibenzothiophen, Diphenylensulfid**

$$\begin{array}{l} CH\overset{CH}{\diagup\diagdown}C - C\overset{CH}{\diagup\diagdown}CH \\ | \qquad\quad \| \qquad \| \qquad\quad | \\ CH\underset{CH}{\diagdown\diagup}C\underset{S}{\diagdown\diagup}C\underset{CH}{\diagdown\diagup}CH \end{array}$$

F. 97°, Kp. 333°, entsteht aus Phenyldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$ und aus Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ beim Destilliren durch glühende Röhren. Es scheint sich in geringer Menge auch im Steinkohlentheer zu finden (B. **34**, 1665). Durch Chromsäure wird es, im Gegensatz zum Thiophen (S. 610), zu **Diphenylensulfon** $(C_6H_4)_2SO_2$, F. 230°, oxydirt; vgl. auch das Benzidinsulfon (S. 448). Dem Dibenzothiophen analog constituirt ist das **Dinaphtylenthiophen** $C_{10}H_6\diagdown_S\diagup C_{10}H_6$, F. 147°, das aus Dioxydinaphtylensulfid mit conc. $SO_4H_2$ bereitet wird (B. **27**, 3002); hiervon verschieden ist das gleichbenannte Condensationsproduct von Acenaphten (S. 554) und Schwefel von der Formel $C_{10}H_6\left\{\begin{array}{l}[1]C-C[1]\\ [8]\ddot{C}.S.\ddot{C}[8]\end{array}\right\}C_{10}H_6$ (B. **36**, 1583).

**10. Dibenzopyrrol, Diphenylenimid** oder **Carbazol** $C_{12}H_9N$=

$$\begin{array}{l} CH\overset{CH}{\diagup\diagdown}C - C\overset{CH}{\diagup\diagdown}CH \\ | \qquad\quad \| \qquad \| \qquad\quad | \\ CH\underset{CH}{\diagdown\diagup}C\underset{NH}{\diagdown\diagup}C\underset{CH}{\diagdown\diagup}CH \end{array}$$

F. 238°, Kp. 351°, findet sich im Rohanthracen, welchem es durch Schmelzen mit Kali als Carbazolkalium entzogen werden kann. Synthetisch gewinnt man es: aus Diphenylamin (1) beim Leiten durch glühende Röhren, aus Thiodiphenylamin (2) (S. 86) durch Erhitzen mit Cu-Pulver; aus o-Amidodiphenyl (3) beim Destilliren über Kalk (B. **24**, 306), aus o-Diamidodiphenyl (4) durch Erhitzen mit Säuren (B. **25**, 133): aus o-Amidodiphenylamin mittelst der Diazoverbindung, das zunächst entstehende Phenylazimidobenzol (5) gibt beim Erhitzen auf höhere Temperatur Stickstoff und Carbazol (A. **291**, 16; B. **31**, 1697):

(1) $C_6H_5\diagdown NH\diagup C_6H_5$—

(2) $C_6H_4<^{S}_{NH}>C_6H_5$—

→ $C_6H_4\diagdown NH\diagup C_6H_4$ (Carbazol) ←

—$C_6H_4$—$C_6H_5$ mit $NH_2$ (3)

—$C_6H_4$—$C_6H_4$ mit $NH_2$ $NH_2$ (4)

—$C_6H_4<^{N=}_{N(C_6H_5)}>N$ (5)

6. Carbazolderivate entstehen auch, wie die Indole (vgl. Bldgsw. 3 S. 629), aus Arylhydrazonen von Cyclohexanketonen; auch solche Phenole, welche Neigung haben, in die Ketoform überzugehen, wie β-Naphtol (S. 540), 9-Oxyphenanthren (S. 560) liefern beim Erhitzen mit Arylhydrazinen und HCl Carbazole:

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2.C{:}NNHC_6H_5 \end{array} \xrightarrow{-NH_3} \begin{array}{l} CH_2.CH_2.C_C_6H_4 \\ CH_2.CH_2.C_NH \end{array}$$

Phenylhydr. d. Ketohexamethylens — Tetrahydrocarbazol;

ähnlich entstehen aus dem Phenylhydrazon der Ketohexamethylencarbonsäure Tetrahydrocarbazolcarbonsäure, aus $\beta$-Naphtol mit Phenylhydrazin und mit $\alpha$- und $\beta$-Naphtylhydrazin Naphtopheno- und Dinaphtocarbazole, aus 9-Oxyphenanthren und Naphtylhydrazinen Phenanthronaphtocarbazol (C. 1903 I, 588).

Verhalten: Das Carbazol gibt die *Fichtenspahnreaction* (S. 614) und die Blaufärbung mit Isatin und Schwefelsäure (S. 610), wie die Pyrrol- und meisten Indolkörper und berechtigt auch durch sein sonstiges Verhalten zu der Auffassung als Dibenzopyrrol oder Benzoïndol; z. B. lässt sich Tetrahydrocarbazol (s. u.) durch Kalischmelze zu $\alpha$-Indolcarbonsäure abbauen:

$$C_6H_4\langle\!\!\underset{NH}{\frown}\!\!\rangle C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4\langle\!\!\underset{NH}{\frown}\!\!\rangle C_6H_8 \longrightarrow C_6H_4{<}{}^{CH}_{NH}{\geqslant}C.COOH.$$

Das Carbazol ist, gleich dem Pyrrol, eine sehr schwache Base, die nur mit Pikrinsäure ein beständiges Salz bildet: Pikrat, F. 182°. Salpetrige Säure gibt **Nitrosocarbazol** $(C_6H_4)_2N.NO$, F. 84°, das durch Mineralsäuren in p-Nitrosocarbazol $[C_{12}H_7(NO)]NH$ umgelagert wird, letzteres lässt sich zu Amidocarbazol reduciren (C. 1902 II, 1165). Beim Erhitzen mit Kali bildet sich Carbazolkalium $(C_6H_4)_2NK$, welches mit Jodalkylen: n-**Methylcarbazol** $(C_6H_4)_2N.CH_3$, F. 87°, und n-**Aethylcarbazol** $(C_6H_4)_2NC_2H_5$, F. 68°, liefert. Aus Carbazol und Acetanhydrid entsteht n-Acetylcarbazol $(C_6H_4)_2$ $N.COCH_3$, F. 69°; Homologe s. B. **31**, 2847. Chlor liefert verschiedene Chlorcarbazole, Salpetersäure Nitrocarbazole (A. **202**, 27; B. **29**, R. 292, 650, 1112; C. 1902 I, 608); durch Einwirkung von $N_2O_3$ auf Carbazol in Eisessig entsteht das Nitrosoderivat des 3-**Nitrocarbazol**, F. 208°, das durch Reduction 3-**Amidocarbazol** liefert; die Diazoverbindungen des letzteren eignen sich wegen ihrer Lichtempfindlichkeit zur Herstellung photographischer Copien (B. **34**, 1668). **Diamidocarbazol** vgl. S. 450. Durch Schmelzen von Carbazol mit Oxalsäure entsteht **Tricarbazolcarbinol** oder **Carbazolblau** (vgl. S. 479). **Dimethylcarbazol**, *Ditolylenimid* $(CH_3.C_6H_3)_2NH$, F. 364°, wird pyrogen aus o-Toluidin erhalten (B. **29**, 2594).

Hydrocarbazole: **Tetrahydrocarbazol** $NH{<}{}^{C_6H_4}_{\dot{C}_6H_8}$, F. 119°, wird durch Reduction von Carbazol, sowie auch aus dem Phenylhydrazon des Ketohexamethylens gewonnen (s. Bldgsw. 6 S. 644); es zeigt das Verhalten eines alkylirten Indols, indem der eine aromatische Kern durch H-Aufnahme alicyclisch geworden ist (vgl. Hydronaphtaline S. 554). Beim Behandeln mit Jodalkylen oder mit Chloroform geht es in ähnlicher Weise in Acridinderivate über, wie die Indole in Chinolinderivate (Gaz. chim. ital. **24**, 111; vgl. C. 1901 I, 1323). Durch Kalischmelze gibt es wie die alkylirten Indole Indolcarbonsäure (s. o. und B. **26**, 2006). Das Phenylhydrazon des $\alpha$-Methylketohexamethylens wird durch alkohol. Chlorzink zu einem den Indoleninen (S. 629) analogen Carbazolenin $N{\leqslant}{}^{C_6H_4}_{\dot{C}_6H_8(CH_3)}$ condensirt (C. 1900 I, 1027). **Tetrahydrocarbazolcarbonsäure**, F. 230°, bildet sich aus dem Phenylhydrazon der Ketohexahydrobenzoësäure (S. 393) (B. **22**, 2185). **Hexahydrocarbazol** $C_6H_4\langle\!\!\underset{NH}{\frown}\!\!\rangle C_6H_{10}$, F. 99°, Kp. 267°, ist gleich den hydrirten Pyrrolen und Indolen (S. 621, 635) eine starke Base (A. **163**, 352).

In Bildungsweisen und Verhalten sind dem Carbazol ähnlich:

| $\begin{matrix}C_{10}H_6\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}{>}NH$ | $\begin{matrix}C_{10}H_6\\ \dot{C}_{10}H_6\end{matrix}{>}NH$ | $\begin{matrix}C_{14}H_8\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}{>}NH$ |
|---|---|---|
| Naphtophenocarbazol | Dinaphtocarbazol | Phenanthrophenocarbazol. |

Von den 3 möglichen Isomeren [1,2]-, [2,1]- und [2,3]-**Naphtophenocarbazol**, F. 225⁰, F. 135⁰ und F. 330⁰, sind die beiden ersteren u. a aus α- und β-Naphtol mit Phenylhydrazin dargestellt worden, das zweite auch aus 2,3-Oxynaphtoësäure mit Phenylhydrazin und darauffolgender $CO_2$-Abspaltung (C. 1901 II, 427); das letzte findet sich im Rohanthracen. Ebenso kennt man verschiedene zum Theil aus Naphtolen und Naphtylhydrazinen, zum Theil auf anderen Wegen gewonnene **Dinaphtocarbazole**, F. 159⁰, F. 231⁰, F. 216⁰ und F. 170⁰ (vgl. C. 1903 I, 588, 883). **Phenanthrophenocarbazol** *α.β-Diphenylenindol*, F. 189⁰: **Phenanthronaphtocarbazole**, F. 220⁰ und F. 225⁰.

## B. Polyheteroatomige fünfgliedrige Ringe.

Fünfgliedrige Ringe mit 2 O- oder 2 S-Atomen sind die Acetale und Mercaptale des Aethylenglycols wie *Aethylenaethylidenaether* $\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix}\!\!>CH.CH_3$ und *Aethylendithioaethyliden* $\begin{matrix} CH_2-S \\ | \\ CH_2-S \end{matrix}\!\!>CH.CH_3$; ferner die Aethylenester der Kohlensäuregruppe, wie *Kohlensäureaethylenester* $\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix}\!\!>CO$ und *Trithiokohlensäureaethylenester* $\begin{matrix} CH_2-S \\ | \\ CH_2-S \end{matrix}\!\!>CS$, die Aethylidenester von α-Oxysäuren, wie *Milchsäureaethylidenester* $\begin{matrix} H_3CH-O \\ | \\ OC-O \end{matrix}\!\!>CH.CH_3$ und dessen Chlorirungsproduct *Chloralid*. Fünfgliedrige Ringe mit Phosphor als Heteroatom vgl. S. 191; B. **31**, 1111 u. a. O.

### Azole.

Wichtiger als diese schon früher besprochenen Körper ist eine Gruppe von polyheteroatomigen fünfgliedrigen Ringen, die man unter dem Namen: Azole zusammenfassen kann (A. **249**, 1; B. **23**, 2823; **22**, R. 737). Sie enthalten als Heteroatome N- und O-, N- und S-, oder nur N-Atome; man kann sie abgeleitet denken von den monoheteroatomigen Ringen, dem Furfuran, Thiophen, Pyrrol, durch Ersatz von Methingruppen durch N-Atome, wodurch, wie bereits hervorgehoben wurde (S. 591), die Ringfestigkeit eines Systems relativ wenig beeinflusst wird. Durch diese Auffassung der mannigfaltigen hierhergehörigen Körperklassen als *Ringazosubstitutionsproducte* der monoheteroatomigen Ringe gelangt man zu einer natürlichen Systematisirung der ersteren und einer einheitlichen Nomenklatur, die sich vielfach an die für die einzelnen Gruppen schon eingebürgerten Namen anlehnt: man bezeichnet die einzelnen Azole, je nach dem sie sich vom Furfuran, Thiophen oder Pyrrol durch Ersatz von ein, zwei oder drei CH-Gruppen durch N-Atome ableiten, als Furo-monazole, -diazole, -triazole, Thio-monazole, -diazole, -triazole-, Pyrro-monazole, -diazole, -triazole. Zur Unterscheidung der metameren Ringe

bezeichnen wir die Methingruppen des Furfurans u. s. w. mit [a], [$a_1$[, [b], [$b_1$]: $\begin{matrix}[b]CH{=}CH[a] \\ \quad >R \\ [b_1]CH{=}CH[a_1]\end{matrix}$, entsprechend der Benennung des Substituenten mit $\alpha$, $\alpha_1$, $\beta$, $\beta_1$ (S. 603) und unterscheiden *Furo*-[a]-*monazol*, *Furo*-[b]-*monazol*, *Pyrro*-[$aa_1$]-*diazol*, *Pyrro*-[ab]-*diazol*, *Pyrro*-[$ab_1$]-*diazol* u. s. w. Unter Beibehaltung der von den Entdeckern der einzelnen Körper und Körperklassen eingeführten Namen als Hauptbezeichnung, werden im folgenden an der Spitze jeder Körperklasse die nach der obigen Nomenklatur sich ergebenden Namen aufgeführt werden, wodurch die Constitution und die Stellung der Azole in dem folgenden System klar gelegt wird:

| | | |
|---|---|---|
| CH=CH╲ O / CH=CH╱<br>Furfuran | CH=CH╲ S / CH=CH╱<br>Thiophen | CH=CH╲ NH / CH=CH╱<br>Pyrrol |
| CH=N–╲ O / CH=CH╱<br>Furo-[a]-monazol,<br>Isoxazole (S. 668) | CH=N–╲ S / CH=CH╱<br>Thio-[a]-monazol<br>vgl. Benzisothiazol (S. 685) | CH=N–╲ NH / CH=CH╱<br>Pyrro-[a]-monazol,<br>Pyrazol (S. 650) |
| N==CH╲ O / CH=CH╱<br>Furo-[b]-monazol<br>Oxazole (S. 679) | N==CH╲ S / CH=CH╱<br>Thio-[b]-monazol,<br>Thiazole (S. 682) | N—CH╲ NH / CH=CH╱<br>Pyrro-[b]-monazol,<br>Imidazole, Glyoxaline<br>(S. 671) |
| CH=N╲ O / CH=N╱<br>Furo-[$aa_1$]-diazol,<br>Furazane (S. 695) | CH=N╲ S / CH=N╱<br>Thio-($aa_1$)-diazol,<br>Piazthiole (S. 700) | CH=N╲ NH / CH=N╱<br>Pyrro-[$aa_1$]-diazol,<br>Osotriazole (S. 687) |
| N==N–╲ O / CH=CH╱<br>Furo-[ab]-diazol,<br>Diazooxyde (S. 697) | N==N–╲ S / CH=CH╱<br>Thio-[ab]-diazol,<br>Anilidothiobiazol,<br>Phenylendiazosulfide<br>(S. 699, 700) | N—N–╲ NH / CH=CH╱<br>Pyrro-[ab]-diazol (S. 689) |
| N=CH╲ O / N=CH╱<br>Furo-[$bb_1$]-diazol,<br>Oxybiazole (S. 696) | N=CH╲ S / N=CH╱<br>Thio-[$bb_1$]-diazol.<br>Thiobiazoline (S. 698) | N=CH╲ NH / N=CH╱<br>Pyrro-[$bb_1$]-diazol (S. 691) |
| N==CH╲ O / CH=N–╱<br>Furo-[$ab_1$]-diazol,<br>Azoxime (S. 696) | N=CH╲ S / CH=N╱<br>Thio [$ab_1$]-diazol,<br>Azosulfime (S. 698) | N—CH╲ NH / CH=N–╱<br>Pyrro-[$ab_1$]-diazol,<br>Triazole (S. 691) |

| | | |
|---|---|---|
| N═N╲ / \| ›O / CH═N╱ | N═N╲ / \| ›S / CH═N╱ | N═N╲ / \| ›NH / CH═N╱ |
| — | — | Pyrro-[$aa_1b$]-triazol, Tetrazole (S. 701) |
| N═CH╲ / \| ›O / N═N╱ | N═CH╲ / \| ›S / N═N╱ | N═CH╲ / \| ›NH / N═N╱ |
| (vgl. B. **29**, 2492) | Thio-[$abb_1$]-triazole, Triazsulfole (S. 700) | Pyrro-[$abb_1$]-triazol, Tetrazole (S. 701) |
| N═N╲ / \| ›O / N═N╱ | N═N╲ / \| ›S / N═N╱ | N═N╲ / \| ›NH / N═N╱ |
| — | — | — |

Nicht von allen hier angeführten Ringen sind die Stammkörper dargestellt worden, in den meisten Fällen kennt man aber deren nächste Homologe, von einigen nur *Benzo*derivate. Von den Furo- und Thiotriazolen, den Analogen der Tetrazole sind nur vereinzelte Vertreter bisher bekannt geworden; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass durch Synthese auch dieser wesentlich aus anorganischen Elementen bestehenden Ringe das System weiter vervollständigt wird, ja dass es gelingt, die zum Schluss der Zusammenstellung aufgeführten rein anorganischen Ringe, z. B. den aus 4 N-Atomen und einer NH-Gruppe gebildeten, darzustellen, welcher ein Ringhomologes der Stickstoffwasserstoffsäure wäre. Vom Standpunkt einer Stickstoffchemie aus würde man dann die C-haltigen Ringe von dem Stickstoffring durch Ersatz der N-Atome durch CH-Gruppen ebensowohl ableiten können, wie oben der umgekehrte Weg eingeschlagen wurde.

Die Ableitung dieser Ringsysteme vom Furfuran, Thiophen und Pyrrol gestattet auch die hauptsächlichsten Bildungsweisen der Azole als Analogieen der allgemeinen Bildungsweisen der Furfurane, Thiophene und Pyrrole aus D1,4-iketonen, bez. den 1,4-Diolefinglycolen (vgl. S. 602), aufzufassen: man erhält nämlich die schliesslichen Generatoren der Azole, wenn man die »*Azosubstitution*« bereits in der 1,4-Diolefinglycolkette vornimmt; z. B.:

.C═Ċ(OH), (SH,$NH_2$)
.Ċ═C.(OH) ⟶ .C═Ċ / .Ċ═C. >O, (S,NH)
1,4-Diolefinglycole, Erh. für sich, mit $P_2S_5$, mit $NH_3$ — Furfurane, Thiophene, Pyrrole

.C═N(OH), ($NH_2$)
.Ċ═C(OH), (SH) ⟶ .C═N / .Ċ═C. >O, (S,NH)
1,3-Diketon-oxime (-hydrazone) (Red. prod. d. o-Nitrobenzylmercaptans) — Furo-, Thio-, Pyrro-[a]-monazole

N═Ċ(OH), (SH,$NH_2$)
.Ċ═C(OH) ⟶ N─Ċ / .Ċ═C. >O, (S,NH)
Ketonyl-amide(-thiamide-, -amidine) — Furo-, Thio-, Pyrro-[b]-monazole

.C═N(OH), ($NH_2$)
.Ċ═N(OH), ($NH_2$) ⟶ .C═N / .Ċ═N >O, ($NH_2$)
1,2-Diketon-oxime (-hydrazoxime, -osazone) — Furo-, Pyrro-[$aa_1$]-diazole

| | | |
|---|---|---|
| ·C=N(OH), ($NH_2$)<br>Ṅ=C(OH), (SH)<br>Acidyl-amidoxime (-hydrazidine, Thioacidyl-amidoxime) | ---→ | ·C=N >O, (S,NH)<br>Ṅ=C·<br>Furo-, Thio-, Pyrro-[$ab_1$]-diazole |
| N=Ċ(OH), (SH,$NH_2$)<br>Ṅ=C.(OH)<br>Diacidylhydrazine<br>Erh. für sich, mit $P_2S_5$, mit $NH_3$ | ---→ | N=Ċ >O, (S,NH)<br>Ṅ=Ċ<br>Furo-, Thio-, Pyrro-[$bb_1$]-diazole |
| ·C=Ċ(OH), (SH,$NH_2$)<br>Ṅ=N(OH), ($NH_2$)<br>o-Diazo-ketone (-thiophenole, -aniline u. a. m.) | ——→ | ·C=C· >O, (S,NH)<br>Ṅ=N<br>Furo-, Thio-, Pyrro-[ab]-diazole |
| ·C=N($NH_2$)<br>Ṅ=N(OH)<br>Diazohydrazidine | ——→ | ·C=N >NH<br>Ṅ=N<br>Pyrrotriazole u. s. w. |

Durch den Vergleich der im folgenden bei den einzelnen Gruppen auseinandergesetzten Bildungsweisen mit diesem Schema wird die Uebersicht erheblich erleichtert.

Im Folgenden werden von den diheteroatomigen Ringen zunächst die zahlreichen und wichtigen Pyrazole nebst ihren Benzoderivaten, den Indazolen, abgehandelt, daran schliessen sich die Isoxazole mit ihren Benzoderivaten, den Indoxazenen. Es folgen dann die Glyoxaline oder Imidazole, die Oxazole und die Thiazole, jeweilig mit ihren Benzoderivaten, welche letzteren man auch unter dem Namen *Anhydrobasen* zusammenzufassen pflegt. Bei den triheteroatomigen Ringen sind wiederum die Gruppen der Pyrrodiazole oder Triazole vorangestellt, zu deren Benzoderivaten die Azimide und Pseudoazimide gehören, an diese reihen sich die 4 Gruppen der Furodiazole: Furazane, Diazooxyde, Oxybiazole, Azoxime, und die 4 Gruppen der Thiodiazole: Azosulfime, Thiobiazoline, Piazthiole (Piaselenole), Thio-[ab]-diazole nebst den Phenylendiazosulfiden. Den Schluss bilden die Triazsulfole und Tetrazole.

## 1. Pyrazol- oder Pyrro-[a]-monazolgruppe: CH=N— / ĊH=CH >NH.

Das Pyrazol $C_3H_4N_2$ kann man vom Pyrrol ableiten durch Ersatz einer der NH-Gruppe benachbarten Methingruppe durch Stickstoff *Pyrro*-[a]-*monazol* (s. o.). Näheres über die Constitution des Pyrazols s. bei s-Methylpyrazol S. 651. Den Di- und Tetrahydropyrrolen entsprechen Dihydropyrazole oder Pyrazoline und ein Tetrahydropyrazole oder Pyrazolidine: Ketosubstitutionsproducte dieser hydrirten Pyrazole sind die Ketopyrazoline oder Pyrazolone, zu denen das Fiebermittel *Antipyrin* gehört, Ketopyrazolidin oder Pyrazolidone und Diketopyrazolidine, welche dem Butyrolactam oder Pyrrolidon (S. 622) und dem Succinimid entsprechen:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| CH=N / ĊH=CH >NH, | CH=N / ĊH₂—CH₂ >NH, | CH=N / ĊH₂—CO >NH, | CH₂—NH / ĊH₂—CH₂ >NH, | CH₂—NH / ĊH₂—CO >NH, | CO—NH / ĊH₂—CO >NH |
| Pyrazol, | Pyrazolin, | Pyrazolon, | [Pyrazolidin], | [Pyrazolidon], | 3,5-Diketopyrazolidin. |

**Pyrazol** $C_3H_4N_2$, F. 70°, Kp. 187°, entsteht aus Epichlorhydrin und Hydrazinhydrat mit Chlorzink (B. **23**, 1105), sowie aus dem Acetal des Propargylaldehyds $HC:C.CH(OR)_2$ durch Kochen mit wässrigem Hydrazinsulfat (B. **36**, 3666), ferner aus seinen Carbonsäuren (S. 656) durch $CO_2$-Abspaltung (B. **26**, R. 282; **34**, 348), aus Pyrazolin (S. 657) mit Brom (B. **29**, 775) und bildet sich auch durch Vereinigung von Acetylen mit Diazomethan: $C_2H_2 + CH_2N_2 = C_3H_4N_2$ (vgl. S. 655, 657 u. B. **31**, 2950). Es ist eine schwache Base und gibt unbeständige Salze, verbindet sich nicht mit Jodmethyl; ammoniak. Silberlösung fällt Pyrazolsilber $C_3H_3N_2Ag$., das dem Pyrrolkalium (S. 616) entspricht. Das Platindoppelsalz $(C_3H_4N_2.HCl)_2PtCl_4$ geht bei 200—210° unter Abgabe von 4 Mol. HCl in $(C_3H_3N_2)_2PtCl_2$ über (B. **26**, R. 185), n-Acetylpyrazol, Kp. 156°, n-Benzoylpyrazol, Kp. 281°, mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid aus Pyrazol (B. **28**, 716).

Man bezeichnet die Derivate des Pyrazols in folgender Weise:

```
8CH==N 2
 |      >NH 1
4CH=CH 5
```

(oder n); die Zahlenfolge geht also von der Imidgruppe aus über das zweite Stickstoffatom.

**1. Homologe Pyrazole** bilden sich nach folgenden Methoden:

1. Aus den Hydrazonen von β-Diketonen und β-Ketonaldehyden oder Oxymethylenketonen; diese Hydrazone bilden sich aus Hydrazinen sowohl mit den β-Diketoverbindungen unter $H_2O$-Abspaltung als auch mit α-Acetylenaldehyden oder -ketonen $-C\equiv C-CO-$ durch Addition (C. 1903 II, 122), sie sind jedoch meist nicht isolirbare Zwischenproducte, die sogleich unter $H_2O$-Abspaltung in die Pyrazole übergehen, z. B.:

```
C6H5CO.CH2.COCH3         C6H5C.CH2.COCH3         C6H5C.CH:CCH3
      +            --->       ||            --->     ||    |
NH2—NHC6H5                N—NHC6H5                   N——NC6H5
                                             1,3,5-Diphenylmethylpyrazol

C6H5C:C . COC6H5         C6H5C.CH2 COC6H5        C6H5C.CH:CC6H5
      +            --->       ||            --->     ||    |
NH2 NHC6H5                N——NHC6H5                  N——NC6H5
                                                 1,3,5-Triphenylpyrazol.
```

Aus den unsymmetrischen β-Diketoverbindungen entstehen 2 isomere Pyrazole nebeneinander, indem sich zunächst die beiden möglichen Hydrazone bilden; in dem obigen Beispiel entsteht neben 1,3,5-Diphenylmethylpyrazol die 1,5,3-Verbindung.

Die Umsetzung zwischen Hydrazinen und Acetylenketonen kann auch so verlaufen, dass sich zunächst die Hydrazone der letzteren bilden, welche durch Umlagerung zum Ringschluss führen:

```
R'C=NNHC6H5          R'C=N
 .            --->    .     >NC6H5.
C=CR                 HC=CR
```

Aus Oxalyldiketonen wurden mit Phenylhydrazin *Bisphenylalkylpyrazole*:

```
RC=CH—C—C—CH=CR
 .     ..  ..    .
C6H5N—— N  N——  NC6H5
```

erhalten (A. **278**, 295).

2. Aus den homologen Pyrazolcarbonsäuren (S. 655) durch $CO_2$-Abspaltung.

3. Aus Pyrazolinen (S. 656) durch Abspaltung von 2 H. Oft entstehen bei Reactionen, welche Pyrazoline erwarten lassen (s. o.), Pyrazole, so bei der Einwirkung von Hydrazinen auf Epichlorhydrin (vgl. Pyrazol):

$$\underset{\text{Epichlorhydrin}}{\overset{}{CH_2{-}CH{-}CH_2Cl}} \; (\backslash O /) + NH_2.NHC_6H_5 \rightarrow \underset{\text{(n-Phenylpyrazolin)}}{\begin{matrix} CH_2{-}CH{=}CH \\ | \qquad\quad | \\ NH{-}{-}{-}N.C_6H_5 \end{matrix}} \xrightarrow{-2H} \underset{\text{n-Phenylpyrazol.}}{\begin{matrix} CH{-}CH{=}CH \\ \| \qquad\quad | \\ N{-}{-}{-}NC_6H_5 \end{matrix}}$$

4. Pyrazole entstehen auch aus Pyrazolonen oder Pyrazolidonen durch Destillation mit Zinkstaub oder $P_2S_5$ (B. **26**, 103):

$$\underset{\text{Phenylmethylpyrazolon}}{\begin{matrix} CH_2{-}CO \\ | \\ CH_3.C{=}{=}N \end{matrix} > NC_6H_5} \xrightarrow{P_2S_5} \underset{\text{Phenylmethylpyrazol;}}{\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH_3.C{=}{=}N \end{matrix} > NC_6H_5}$$

oder die sauerstoffhaltigen Pyrazolabkömmlinge werden zunächst durch Behandlung mit $POCl_3$ in gechlorte Pyrazole umgewandelt, aus denen man das Chlor durch Reduction eliminirt (B. **31**, 2907).

5. Einige Hydrazone von Monoketonen geben Pyrazole beim Erhitzen mit Säureanhydriden (Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 115; vgl. B. **28**, 703 Anm. 4):

$$\underset{\text{Acetonphenylhydrazon}}{\begin{matrix} CH_3.C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}} + (CH_3CO)_2O \longrightarrow \underset{\text{1,3,5-Phenyldimethylpyrazol.}}{\begin{matrix} CH_3.C{=}N \\ | \\ HC{=}C.CH_3 \end{matrix} > NC_6H_5} + CH_3COOH$$

Verhalten: Man kann die homologen Pyrazole in 3 Gruppen theilen: 1. Pyrazole mit freier Imidgruppe; 2. n-alkylsubstituirte Pyrazole, welche man aus den ersteren (oder deren Silbersalzen) mit Jodalkyl, am besten durch Destillation der mit überschüssigem Jodalkyl entstehenden Jodalkylate (B. **28**, 716), oder aus $\beta$-Diketonen mit Alkylhydrazinen erhält; 3. n-Phenylsubstituirte Pyrazole, welche mittelst Phenylhydrazinen erhalten werden und sich meist durch Beständigkeit sowie Krystallisationsfähigkeit auszeichnen.

Alle Pyrazolhomologen sind schwache Basen, die mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Platinchlorid Doppelsalze bilden. Die Pt-Doppelsalze geben gleich dem Pyrazol selber beim Erhitzen 4 HCl ab unter Bildung von $R_2PtCl_2$ (R = Pyrazolrest). Jodalkyle addiren sich meist zu Ammoniumverbindungen (s. o.).

Oxydation mit Permanganat führt die c-alkylirten Pyrazole in Pyrazolcarbonsäuren über, im Gegensatz zu den Pyrrolen, welche durch $MnO_4K$ verbrannt werden (B. **22**, 172). In n-phenylirten Pyrazolen wird häufig durch Oxydation die Phenylgruppe, besonders wenn dieselbe amidirt ist, abgespalten und durch H ersetzt.

Verschieden ist das Verhalten bei der Reduction: Pyrazole mit freier Imidgruppe werden durch Reductionsmittel wenig verändert (A. **273**, 266); n-Phenylpyrazole werden zu Pyrazolinen (S. 656) reducirt, welche mit $FeCl_3$, Chromaten u. s. w. intensive Färbungen geben (Knorr'sche *Pyrazolinreaction*); bei energischer Reduction werden häufig unter Lösung der Bindung zwischen den N-Gliedern *Trimethylendiaminderivate* gebildet; in einigen n-Phenylpyrazolen wird durch Reduction die Phenylgruppe als Benzol oder dergl. abgespalten.

1. Pyrazole mit freiem Imidwasserstoff: 3- (od. 5)-**Methylpyrazol**

$$C_4H_6N_2 = \begin{matrix} CH_3.C{-}N\overset{H}{-}N \\ \dot{C}H{-}{-}\dot{C}H \end{matrix}$$ (S. 652) Oel, Kp. 204°, entsteht 1. aus Oxymethylenaceton und Hydrazin, 2. aus seinen Carbonsäuren, 3. ferner sowohl aus 1,3- als aus 1,5-Phenylmethylpyrazol (s. d.) durch oxydative Abspaltung der Phenylgruppe (A. **279**, 217). Aus diesen letzten beiden Bildungsweisen geht hervor, dass 3-Methylpyrazol und 5-Methylpyrazol nicht von einander zu unterscheiden sind.

Es ist daraus gefolgert worden, dass das Pyrazol gleich dem Benzol *»fliessende Bindungen«* besitzt, wobei das Imidwasserstoffatom zwischen den beiden N-Atomen zu oscilliren vermag (Knorr, A **279**, 188; vgl. B. **35**, 31), ein Verhalten, welches durch die obige Formulirung des Methylpyrazols ausgedrückt werden soll. 3,5-**Dimethylpyrazol** $NH_N{=}C(CH_3)_CH{=}C(CH_3)$, F. 107°, Kp. 220°, aus Acetylaceton mit Hydrazin und aus 1,3,5-Phenyldimethylpyrazol durch Reduction (*Abspaltung der $C_6H_5$-Gruppe* B. **25**, R. 163, **744**). 3,4,5-**Trimethylpyrazol** $NH_N{=}C(CH_3)_C(CH_3){=}C(CH_3)$, F. 138°, Kp. 233°, aus Methylacetylaceton, 3,4 4,5-**Tetramethylpyrazol** $N{=}C(CH_3)_C(CH_3)_2_C(CH_3){=}N$, F. 50° bis 55°, Kp. 243°, aus Dimethylacetylaceton (A. **279**, **244**, **247**). 3- (bez. 5)-**Phenylpyrazol** $(C_6H_5)C_3H_3N_2$, F. 78°, entsteht aus Benzoylacetaldehyd, aus seiner Carbonsäure, sowie aus dem entsprechenden Phenylpyrazolin (S. **657**) (B. **28**, 696; **35**, 37, 42); das isomere 4-**Phenylpyrazol**, F. 228°, aus seinen Carbonsäuren (S. 656) (A. **279**, 254; B. **27**, 3247; **28**, 223, 699; **35**, **34**). 3,5-**Phenylmethylpyrazol** $(C_6H_5)(CH_3)C_3H_2N_2$, F. 128°, Kp. 317°, aus Benzoylaceton (A. **279**, 248) oder Acetylphenylacetylen (C. 1903 II, 122), sowie aus Phenylmethylisoxazol (S. 669) durch Erhitzen mit alkohol. $NH_3$ (B. **28**, 2952).

2. n-Alkylpyrazole: n-(od. 1-) **Methylpyrazol** $C_3H_3N_2.CH_3$, Kp. 127°, aus Pyrazolsilber und Jodmethyl (B. **26**, R. 281; **28**, **716**); 1,3-**Dimethylpyrazol** $(CH_3)C_3H_2N_2.CH_3$, Kp. 150° (A. **279**, 231); 1,3,5-**Trimethylpyrazol** $(CH_3)_2$ $C_3HN_2CH_3$, F. 37°, Kp. 170°, aus Chloroform mit 1 Mol. *Krystallchloroform* krystallisirend, und 1,3,4,5-**Tetramethylpyrazol** $(CH_3)_3C_3N_2.CH_3$, Kp. 190—193°, entstehen auch aus Acetylaceton und Methylacetylaceton mit Methylhydrazin (A. **279**, 232, 235).

3 n-Phenylpyrazole: n- (oder 1-) **Phenylpyrazol** $C_3H_3N_2.C_6H_5$, F. 11°, Kp. 246°, D. 1,1125, entsteht aus Epichlorhydrin oder Propargylacetal (B. **36**, 3666) und Phenylhydrazin (s. o.), sowie aus seinen Carbonsäuren; bei der Reduction gibt es Phenylpyrazolin neben Trimethylenphenyldiamin. n-**Tolylpyrazol** $C_3H_3N_2.C_7H_7$, F. 33°, Kp. 259°, gibt ähnlich Trimethylentolyldiamin (Gaz. ch. ital. **18**, 354). 1-**Phenyl-5-methylpyrazol** $C_6H_5.N_N{=}C(CH_3)_CH{=}CH$, F. 37°, Kp. 255°, *Jodmethylat*, F. 144°, aus Phenylmethylpyrazolon (s. S. 651 u. A. **238**, 203; B. **24**, 648), sowie aus Oxymethylenaceton neben dem isomeren 1-**Phenyl-5-methylpyrazol** $C_6H_5N_N{=}CH_CH{=}C(CH_3)$ Oel, Kp. 255°, *Jodmethylat*, F. 296° u Z. 1-**Phenyl-4-methylpyrazol** $C_6H_5N_N{=}CH_C(CH_3){=}CH$, Kp. 266°, entsteht aus dem Jodmethylat des 1-Phenylpyrazols durch Umlagerung (B. **26**, R. 327). 1-**Phenyl-3,5-dimethylpyrazol** $(CH_3)_2C_3HN_2.C_6H_5$, Kp. 273°, aus Acetylaceton, gibt bei der Reduction Dimethylpyrazol (s. o.) und Benzol, daneben 1-Tetrahydrophenyl-3,5-dimethylpyrazol, das durch Oxydation in Dimethylpyrazol und Adipinsäure zerlegt wird (B. **26**, R. 246). 1-**Phenyl-3,4-dimethylpyrazol**, Kp. 278°, aus Oxymethylenmethylaethylketon $CHOH{=}C(CH_3)_CO.CH_3$ (B. **25**, R. 943). 1-**Phenyl-3,4,5-trimethylpyrazol**, Kp. 287° bis 290° (B. **36**, 1277). 1,3-**Diphenylpyrazol** $(C_6H_5)C_3H_2N_2.C_6H_5$, F. 56°, Kp. 337°, aus Benzoylacetaldehyd (B. **21**, 1135), 1,5-**Diphenylpyrazol**, F. 54°, Kp. 340°, aus seiner Carbonsäure (B. **25**, 3145); 1,3,5-**Triphenylpyrazol** $C_3H(C_6H_5)_2N_2.C_6H_5$, F. 137°, aus Dibenzoylmethan oder Benzoylphenylacetylen (C. **1903 II**, 123; B. **21**, 1205); 1,4,5-**Triphenylpyrazol**, F. 212°, aus seiner **Carbonsäure** (B. **26**, 1881). Ueber Bildung von 1,3,4-**Triphenylpyrazol**, F. 185°, durch Zersetzung von 1,3,4,6-Tetraphenyldihydropyridazin s. A. **289**, 332.

**2. Halogen-, Nitro-, Nitroso-, Amino-** und **Benzolazo-pyrazole, Pyrazolsulfosäuren:** Halogene substituiren die H-Atome im Pyrazol; am leichtesten wirkt Brom ein; am festesten gebunden sind die Halogene in 4-Stellung. Chlorpyrazole entstehen ferner durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Pyrazolone.

Beim Sulfuriren und Nitriren des Pyrazols treten die $NO_2$- und $SO_3H$-Gruppe in den Pyrazolkern; n-phenylirte Pyrazole werden im Phenylkern nitrirt und sulfirt, n-Sulfophenylpyrazolsäuren sind auch durch Einführung von Phenylhydrazinsulfosäuren in die Pyrazolsynthesen gewonnen worden (A. **278**, 296). In den Nitropyrazolen tritt der basische Character der Pyrazole zurück, sie sind Säuren, die mit Na, K u. s. w. beständige Salze bilden.

Durch Reduction geben die Nitropyrazole Amidopyrazole, die in ihrem Verhalten z. Th. den aromatischen Aminen gleichen. Amidopyrazole sind auch erhalten worden durch Einwirkung von Hydrazinen auf die Nitrile von β-Ketoncarbonsäuren und auf Malonsäurenitril. Nitroso- und Benzolazopyrazole entstehen synthetisch aus Isonitroso- und Benzolazo-β-diketonen mit Hydrazinen.

**4-Brompyrazol** $C_3H_3BrN_2$, F. 97°, **3-Methylbrompyrazol**, F. 67° (A. **279**, 227); **1,3,5-Triphenylbrompyrazol**, F. 142°; **1-Phenyltribrompyrazol**, F. 107°. **Jodpyrazol**, F. 108° (B. **26**, R. 281). **1,4-Phenylchlorpyrazol**, F. 76° (A. **318**, 21). **1,5-Phenylchlorpyrazol**, **1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol**, Kp.$_9$ 142°, und **1-Phenyl-3,5-dichlorpyrazol**, F. 26°, Kp.$_{16}$ 171°, aus 1-Phenyl-5-pyrazolon, 1,3-Phenylmethylpyrazolon (S. 659) und Phenyloxypyrazolon (S. 664) (B. **31**, 3003; A. **320**, 28). **1-Phenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol**, Kp.$_{15}$ 170°, aus 1,5-Phenylmethyl-3-pyrazolon (S. 662).

**4-Nitropyrazol** $C_3H_3(NO_2)N_2$, F. 162°, wird auch synthetisch aus den Einwirkungsproducten von Hydrazin auf Nitromalonaldehyd gewonnen, ebenso **1-Phenyl-4-nitropyrazol**, F. 127°, aus Phenylhydrazin und Nitromalonaldehyd (C. 1899 II, 609) **3-Methyl-4-nitropyrazol**, F. 134°, Kp. 325°, aus Methylpyrazol oder 3-Methyl-5-pyrazolcarbonsäure mit Salpeter-Schwefelsäure (A. **279**, 228). — **4-Nitro-1,3,5-trimethylpyrazol**, F. 57°. **3,5-Dimethyl-** und **1,3,5-Phenyldimethyl-4-nitrosopyrazol** $C_3(CH_3)_2(NO)N_2H$, blaue Nadeln, F. 128°, und $C_3(CH_3)_2(NO){:}N_2(C_6H_5)$, grüne Blättchen, F. 94°, entstehen aus Isonitrosoacetylaceton (Bd. I) mit Hydrazin und Phenylhydrazin; das letztere wird durch Salpetersäure zu **1,3-5-Phenyldimethyl-4-nitropyrazol**, F. 103°, oxydirt (A. **325**, 192).

**4-Aminopyrazol** $C_3H_3(NH_2)N_2$, durch Spaltung des Isoxanthins $\begin{matrix} NH.CO.C_NH \\ \dot{C}O.NH.\ddot{C}_CH \end{matrix} \!\!> N$, gewonnen, das aus Aminomethyluracil mit $N_2O_3$ etc. entsteht, ist eine sehr unbeständige Base (A. **323**, 281). Dagegen ist das durch Reduction von Nitrotrimethylpyrazol darstellbare **4-Amino-1,3,5-trimethylpyrazol**, F. 103°, beständiger, es lässt sich glatt in Diazoverbindungen und weiterhin durch Combination mit Anilinen, Phenolen u. s. w. in Azofarbstoffe überführen. — Andere Benzolazopyrazole wie: **1-Phenyl-** und **1,5-Phenylmethyl-4-benzolazopyrazol** $C_6H_5N{:}NC_3H_2N_2.C_6H_5$, F. 124°, und $C_6H_5N{:}NC_3H(CH_3)N_2.C_6H_5$, F. 112°, sind synthetisch aus den Benzolazoverbindungen des Malondialdehyds und des Acetessigaldehyds mit Phenylhydrazin, das **1,3-Phenylmethyl-4-benzolazopyrazol**, F. 126°, aus Benzolazo-phenylmethylpyrazolon (S. 659) gewonnen worden (B. **36**, 3596, 3669). **1,5,3-Diphenylmethyl-4-benzolazopyrazol**, F. 136°, aus Phenylmethyltriketon (S. 319) mit Phenylhydrazin (B. **35**, 3317).

**1,3-Phenylmethyl-5-aminopyrazol**, F. 116°, aus Diacetonitril mit Phenylhydrazin, entsteht auch durch Ueberhitzen von Antipyrinchlorid mit Ammoncarbonat (B. **36**, 3271).

**1-Phenyl-3,4-aethylmethyl-5-aminopyrazol,** F. 81°, aus Methylpropionylacetonitril $C_2H_5COCH(CH_3)CN$ und Phenylhydrazin (Bull. soc. ch. [4] **4**, **647**); **3,5-Diaminopyrazol** $C_3(NH_2)_2H_2N_2$ (?), aus Malonitril und Hydrazinacetat (B. **27**, 690).

**Methylpyrazolsulfosäure** $C_3H_2N_2(CH_3)(SO_3H)$, F. 258°, aus Methylpyrazol mit rauchender Schwefelsäure (A. **279**, 230).

**3. Oxypyrazole:** Die Oxypyrazole sind desmotrop mit den Ketopyrazolinen oder Pyrazolonen (S. 658):

$$\begin{array}{l} CH.C(OH):CH \\ \ddot{N}\text{———}\dot{N}H \end{array} \text{ u. } \begin{array}{l} CH.CO.CH_2 \\ \ddot{N}\text{———}\dot{N}H \end{array}, \quad \begin{array}{l} CH.CH:C(OH) \\ \ddot{N}\text{———}\dot{N}H \end{array} \text{ u. } \begin{array}{l} CH.CH_2.CO \\ \ddot{N}\text{———}\dot{N}H \end{array}.$$

4-Oxypyrazole od. 4-Ketopyrazoline, 5-Oxypyrazole od. 5-Pyrazolone; bei den ersteren scheint die Hydroxylform die stabilere zu sein, indem sie mit Phenylcyanat und mit Benzoylchlorid leicht Urethane und Benzoësäureester geben, andrerseits geben sie mit Diazobenzolsalzen und mit $N_2O_3$ Benzolazo- und Isonitrosoverbindungen der Ketoform (A. **313**, 1), wie die 5-Pyrazolone (S. 658), welche ihrerseits ebenfalls bei der Alkylirung neben isomeren n-Alkylderivaten (Antipyrinen) Alkoxypyrazole, mit Säurehalogeniden Ester von Oxypyrazolen liefern. Mit Jodalkylen geben die Alkoxypyrazole Additionsproducte, welche man auch aus den Antipyrinen mit Jodalkyl erhält, diese werden beim gelinden Erwärmen für sich oder mit Alkali wieder in Antipyrine übergeführt, auch die Säureester der Oxypyrazole geben Jodalkyladditionsproducte, welche durch Spaltung Antipyrine liefern (J. pr. Ch. [2] **54**, 177; **55**, 145; A. **293**, 42; vgl. auch B. **32**, 2399). Alkoxypyrazole werden auch durch $H_2O$-Abspaltung aus den Hydrazonen von β-Ketonsäureestern mittelst geeigneter Reagentien erhalten.

**4-Oxypyrazol,** F. 118°, aus seiner Carbonsäure (S. 656), gibt mit Benzoylchlorid und Soda 1,5-Dibenzoxypyrazol, F. 109°, mit Jodmethyl das Jodmethylat des 1-Methyl-4-oxypyrazols. **1-Phenyl-4-oxypyrazol,** F. 120°, aus seiner Carbonsäure (S. 656), gibt mit Phenylcyanat $C_3(OCONHC_6H_5)H_2N_2.C_6H_5$, F. 168°. **3,5-Dimethyl-** und **3,5-Phenylmethyl-4-oxypyrazol,** F. 173° und F. 188°, aus Dimethyl- und aus Phenylmethyltriketon (S. **319**) mit Hydrazin (B. **35**, 3313, 3318).

**1-Phenyl-5-aethoxypyrazol** entsteht aus seinem Carbonsäureester, dem Condensationsproduct von Oxalessigesterphenylhydrazon mittelst $ZnCl_2$ (B. **26**. R. 550); durch Verseifen der Aethoxygruppe mit HCl geht es in n-Phenylpyrazolon, F. 118° (S. 659) über (B **27**, 407). **1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol,** Kp. 240°, entsteht aus Phenylmethylpyrazolon (S. 658) mit Diazomethan (B. **28**, 1626) oder Jodmethyl und Natriummethylat neben dem isomeren Antipyrin (S. 660), ferner aus Acetessigsäuremethylester mit Phenylhydrazin und Salzsäure; es wird beim Erhitzen auf 250° in Antipyrin umgelagert (C. 1898 I, 812). Sein Jodmethylat, das auch aus Antipyrin und Jodmethyl entsteht, gibt beim Kochen mit Natronlauge ebenfalls glatt Antipyrin (S. 660 u. A. **293**, 17). **1-Phenyl-3-methyl-5-aethoxypyrazol,** F. 38°, Kp. 301°, aus Acetessigaethylesterphenylhydrazon mit Acetylchlorid oder überschüssiger Salzsäure, gibt durch Verseifen Phenylmethylpyrazolon (s. o.), durch Na und Alkohol Phenylmethylpyrazolin (B. **28**, 627, 635, 706). Die beiden letzteren Aether sind auch durch $CO_2$-Abspaltung aus **Phenylmethyl-carbomethoxy-** und **-carbaethoxypyrazolon,** den Einwirkungsproducten von Chlorkohlensäuremethyl- und -aethylester auf das Phenylmethylpyrazolon, gewonnen worden (s. o. u. J. pr. Ch. [2] **54**, 180; **55**, 149).

**4. Pyrazolketone** oder c-Acidylpyrazole entstehen ähnlich den Thiophen-, Pyrrol- und Indolketonen 1. durch Erhitzen der Pyrazole mit Säure-

chloriden: 1-**Phenyl-4-acetylpyrazol** $C_3(COCH_3)H_2N_2.C_6H_5$, F. 122⁰; Oxim, F. 130⁰; Phenylhydrazon, F. 143⁰ u. Z. 1-**Phenylbenzoylpyrazol** $C_3(COC_6H_5)H_2N_2C_6H_5$, F. 123⁰; Oxim, F. 143⁰; Phenylhydrazon, F. 139⁰ u. Z. 2. Synthetisch aus 1,3-Diketonen mit geeigneten Diazokörpern (vgl. unten Bldgsw. 2 u. 3 der Pyrazolcarbonsäuren: 4-**Methyl-5-acetylpyrazol**, $Kp._{26}$ 161⁰, aus seiner Carbonsäure (s. u.). 4-**Methyl**- und 4-**Phenyl-3,5-diacetylpyrazol**, F. 114⁰ und 134⁰, aus Acetylacetondiazoanhydrid (Bd. I) mit Acetyl- bez. Benzoylaceton (A. **325**, 185).

5. **Pyrazolcarbonsäuren** bilden sich

1. durch Oxydation von Alkylpyrazolen mit Kaliumpermanganat. Sind mehrere Alkylgruppen vorhanden, so werden sie schrittweise alle in Carboxyl übergeführt.

2. Synthetisch aus Carbonsäureestern von β-Diketonen oder Oxymethylenketonen mit Hydrazinen bilden sich Pyrazolcarbonsäureester:

$$C_6H_5CO.CH_2.CO.CO_2R + NH_2.NHC_6H_5 \rightarrow C_6H_5N_N{=}C(C_6H_5)_CH{=}C.CO_2R$$

Acetophenonoxalester — 1,3-Diphenyl-5-pyrazolcarbonsäureester.

Auch aus den γ-Diketoncarbonsäureestern, wie Acetonyl- und Phenacylacetessigester, Diacetbernsteinsäureester u. a. m., entstehen durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen unter Abspaltung der Acetylgruppe Phenylhydrazone von β-Diketoncarbonsäureestern, die sich zu Pyrazolcarbonsäureestern condensiren (B. **26**, 1881; **32**, 2880; **33**, 262).

3. Durch Addition von Diazoessigester an Mono- und Dicarbonsäuren der Acetylenreihe (B. **22**, 2165; A. **273**, 222) entstehen Pyrazolcarbonsäureester:

$$\begin{array}{c}CO_2R_CH\\ /\ \backslash\\ N{=}N\end{array} + \begin{array}{c}C.CO_2R\\ |||\\ C.CO_2R\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CO_2R.C{=\!=}CCO_2R\\ |\quad\quad |\\ H\,N.N{=}CCO_2R\end{array}$$

Diazoessigester — Acetylendicarbonsäureester — 3,4,5-Pyrazoltricarbonsäureester.

a) Wie die Säuren der Acetylenreihe reagiren auch Monohalogensubstitutionsproducte der Acryl- und Fumarsäurereihe und α,β-dihalogensubstituirte gesättigte Säuren, wie α,β-Dibrompropionsäure, Dibrombernsteinsäure u. a. m. mit Diazoessigester.

b) Auch mit β-Diketonen wie Acetylaceton reagirt Diazoessigester beim Erwärmen mit Natronlauge unter Bildung von z. B. 4-**Methyl-5-acetylpyrazol-3-carbonsäureester**, F. 198⁰ (B. **36**, 1128):

$$\begin{array}{c}CO_2R_CH\\ /\backslash\\ N{=}N\end{array} + \begin{array}{c}COCH_3\\ \cdot\\ CH_2COCH_3\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CO_2RC{=\!=}CCH_3\\ |\quad\quad |\\ NH.N{:}CCOCH_3.\end{array}$$

c) Aehnlich reagiren auch die Diazoanhydride von β-Diketonen (vgl. Furo[ab]diazole), welche durch Natronlauge intermediär in Carbonsäuren und Diazofettkörper (S. 698) zerfallen, mit β-Diketonen oder β-Ketoncarbonsäureestern unter Bildung von Diacidylpyrazolen (s. oben) oder Acidylpyrazolcarbonsäureestern (A. **325**, 177):

$$\begin{array}{c}C_6H_5COC_N\\ CH_3C_O\end{array}{>}N + \begin{array}{c}COCH_3\\ CH_2CO_2R\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}C_6H_5COC{=\!=}CCH_3\\ HN.N{:}CCO_2R\end{array}$$

Benzoylacetondiazoanhydrid — 3,4-Benzoylmethylpyrazol-5-carbonsäure.

Die Pyrazolcarbonsäuren geben beim Erhitzen $CO_2$ ab und bilden Pyrazole. Am leichtesten wird die Carboxylgruppe in 3-Stellung abgespalten, darauf die in 5-Stellung befindliche, und am festesten gebunden ist die COOH-Gruppe in 4-Stellung (A. **278**, 273), welche keinem N-Atom benachbart ist.

3- (od. 5-)**Pyrazolcarbonsäure** $C_3H_3N_2.COOH$, F. 209° u. Z., entsteht aus 3-Methyl- oder Phenylpyrazol (S. 651), sowie aus 3,5-Pyrazolindicarbonsäure durch $CO_2$- und $H_2$-Abspaltung (A. **278**, 237; B. **33**, 3595). 4-**Pyrazolcarbonsäure**, F. 275°, aus Pyrazoltricarbonsäure oder 4-Phenylpyrazol (B. **35**, 34). 3,5-**Pyrazoldicarbonsäure** $C_3H_2N_2(COOH)_2$, F. 289°, aus Methylpyrazolcarbonsäure, Dimethylpyrazol (A. **279**, 218; B. **25**, R. 744), sowie aus Diazoessigester mit Dibrompropionsäureester. **Pyrazol-4,5-dicarbonsäure**, F. 260° u. Z., entsteht durch Oxydation des Triacetyl-dioxydiketonaphtodihydropyrazols, welches aus Diacetylnaphtazarin und Diazomethan erhalten wird (vgl. S. 663 u. B. **32**, 2299). 3,4,5-**Pyrazoltricarbonsäure** $C_3HN_2(COOH)_3$, F. 233°, nach Bildungsweisen 1. und 3., sowie aus Pyrazolintricarbonester (S. 658) mit Brom.

3-**Methyl-5-pyrazolcarbonsäure** $C_3H_2(CH_3)N_2.COOH$, F. 236° (B. **25**, R. 744; A. **279**, 217). 4,3- und 3,4-**Methylpyrazolcarbonsäure** s. B. **33**, 3592, 3598. 3,5-**Dimethyl-4-pyrazolcarbonsäure** $C_3H(CH_3)_2N_2COOH$, F. 290° u. Z., aus Acetyl- oder Aethylidenacetessigester (A. **279**, 239). 5-**Phenyl-3-pyrazolcarbonsäure**, F. 234°, aus Phenylacetylen und Diazoessigester (B. **35**, 35). 3- und 4-**Phenylpyrazoldicarbonsäure** $C_3(C_6H_5)HN_2(CO_2H)_2$, F. 235° und 243°, sind aus Diazoessigester mit Phenylpropiol- und α-Bromzimmtsäure erhalten worden (B. **27**, 3247; vgl. **35**, 33). n-**Phenylpyrazolcarbonsäuren** $C_3H_2N_2.(C_6H_5)COOH$, 3-Säure, F. 146°, und 5-Säure, F. 183° (B. **24**, 1888), 4-Säure, F. 220°, aus n-Phenylpyrazoltricarbonsäure (B. **22**, 179). n-**Phenylmethylpyrazolcarbonsäuren** $C_3H(CH_3)N_2.C_6H_5(CO_2H)$ sind fünf Isomere bekannt geworden: 1. die 1,5,3-Säure, F. 136°, entsteht aus Acetonylacetessigester mit Diazobenzolchlorid (s. S. 655 Bildungsweise 2), sowie aus Acetonoxalester mit Phenylhydrazin neben 2. der 1,3,5-Säure, F. 190°, welche auch durch eine eigenthümliche Umlagerung des Phenylmethyloxypyridazons (s. d.) gewonnen wird (A. **253**, 54; **295**, 305); 3. die 1,5,4-Säure, F. 166°, wird aus Oxymethylenacetessigester (A. **278**, 270; **295**, 311) erhalten; 4. die 1,4,3-Säure, F. 134°, und 5. die 1,3,4-Säure, F. 192°, wurden durch Oxydation von Phenyldimethylpyrazol dargestellt (B. **25**, R. 943; **26**, R. 245). 1,5-**Diphenyl-3-pyrazolcarbonsäure** $C_3H(C_6H_5)N_2C_6H_5(COOH)$, F. 185°, aus Phenacylacetessigester. 1-**Phenyl-3,4,5-tricarbonsäure** $C_3N_2.C_6H_5(COOH)_3$, F. 184° (B. **22**, 172).

**Pyrazoline**: Durch Reduction mit Na und Alkohol werden die Pyrazole, vornehmlich die n-Phenylpyrazole, in Dihydropyrazole oder Pyrazoline übergeführt. Pyrazoline entstehen auch durch Umlagerung der Hydrazone von α-Olefin-aldehyden oder -ketonen.

| | | |
|---|---|---|
| $CH_2{=}CH{-}CH$ | | $CH_2{-}CH_2{-}CH$ |
| $C_6H_5NH$ ——— $\ddot{N}$ | ⟶ | $C_6H_5\dot{N}$ ——— $\ddot{N}$ |
| Acroleïnphenylhydrazon | | n-Phenylpyrazolin. |

Während bei manchen Hydrazonen diese Umlagerung schon bei niedriger Temperatur verläuft, vollzieht sie sich bei anderen erst bei der Destillation. Oft entsteht dabei statt des Pyrazolins oder neben demselben das entsprechende Pyrazol (vgl. S. 651).

Eine Umlagerung ähnlicher Art zeigt das Ketazin des Acetons, das Bisdimethylazimethylen, welches durch Maleïnsäure oder bei Abwesenheit von

Wasser auch durch andere Säuren (C. 1901 II, 1121) in Trimethylpyrazolin verwandelt wird:

$$\begin{array}{ccc} CH_3_C{=}N_N & & CH_3_C{=}N_NH \\ \dot{C}H_3 \quad \ddot{C}(CH_3)_2 & \longrightarrow & \dot{C}H_2-\dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$$

Bisdimethylazimethylen 3,5,5-Trimethylpyrazolin.

Analog verhalten sich eine Reihe homologer Ketazine, sowie auch das Aethylidenaldazin; das Isobutyraldazin wird durch conc. Salzsäure in das 4,4-Dimethyl-5-isopropylpyrazolin umgelagert (J. pr. Ch. [2] **58**, 910; M. **20**, 847).

Verhalten: Die Pyrazoline sind schwache Basen, die sich meist nur in conc. Säuren lösen. Sie sind weniger beständig als die Pyrazole; durch Oxydationsmittel entstehen aus ihnen sehr unbeständige Farbstoffe, die sich wahrscheinlich von Bispyrazolinen ableiten (B. **26**, 100: Knorr'sche Pyrazolinreaction). Durch Reduction liefern sie häufig Trimethylendiaminderivate, besonders die n-Phenylpyrazoline.

**Pyrazolin** $C_3H_6N_2 = CH_2_CH_2_CH{=}N_NH$, Oel, Kp. 144°, aus Acroleïn und Hydrazinhydrat (B. **28**, 69; **29**, 774); 5-**Methylpyrazolin**, $Kp._{15}$ 68°, aus Aethylidenaldazin; 3,5,5-**Trimethylpyrazolin** $C_3H_3(CH_3)_3N_2$, $Kp._{20}$ 66—69°, aus Mesityloxyd und Hydrazin, sowie aus Bis-dimethylazimethylen (s. o.) (B. **27**, 770); 5-**Methyl**-3,5-**diaethylpyrazolin**, $Kp._{14}$ 79°, 5-**Methyl**-3,5-**dipropylpyrazolin**, $Kp._{14}$ 102°, aus Methylaethyl- und Methylpropylketazin. 5-**Phenylpyrazolin** $C_3H_5(C_6H_5)N_2$, aus Zimmtaldehydhydrazon (B. **27**, 788), sowie aus seiner Dicarbonsäure (B. **26**, 261). n-**Phenylpyrazolin** $C_3H_5N_2.C_6H_5$, F. 52°, Kp. 274°, gibt mit Brom n-Phenyldibrompyrazolin $C_3H_3Br_2N_2.C_6H_5$, F. 39°; 1,3,5-**Triphenylpyrazolin** $C_3H_3(C_6H_5)_3N_2$, F. 135°, gibt mit Brom *Triphenyltribrompyrazolin* $C_3(C_6H_5)_3Br_3N_2$, F. 179°. 1-**Phenyl**-3,4,4-**trimethyl**-5-**oxypyrazolin** $C_6H_5N.N{:}C(CH_3).C(CH_3)_2.CH(OH)$, F. 118°, aus dem entsprechenden Pyrazolon durch Reduction gewonnen, wird durch Schwefelsäure unter $H_2O$-Abspaltung und Umlagerung in 1-Phenyl-3,4,5-trimethylpyrazol (S. 652) umgewandelt (B. **36**, 1275).

Pyrazolincarbonsäuren entstehen aus Diazoessigester mit den Olefinmono- und -dicarbonsäuren oder monohalogensubstituirten gesättigten Säuren (vgl. S. 655); ebenso reagirt Diazomethan. Dabei entstehen mit Maleïn- und Fumarsäure, mit Citra- und Mesaconsäure, mit Croton- und Isocrotonsäure stets identische Producte (B. **33**, 3590):

$$\begin{array}{ccccc} CH_2 & & HC_COOR & & CH---CH.COOR \\ /\backslash & + & \| & \longrightarrow & \| \qquad | \\ N{=}N & & HC_COOR & & N_NH_CH.COOR \end{array}$$

Diazomethan Fumarsreester 4,5-Pyrazolindicarbonsreester

$$\begin{array}{ccccc} CH.CO_2R & & CH_2 & & CO_2R.C{-}{-}{-}CH_2 \\ /\backslash & + & \| & \longrightarrow & \| \qquad | \\ N{=}N & & CH.COOR & & N_NH_CH.CO_2R \end{array}$$

Diazoessigester Acrylsreester 3,4-Pyrazolindicarbonsreester.

Die Pyrazolincarbonsäuren zeigen die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit, beim Erhitzen für sich in Stickstoff und Trimethylencarbonsäuren (S. 6) zu zerfallen. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird Hydrazin abgespalten. Bei der Oxydation mit Brom gehen sie in Pyrazolcarbonsäuren, beim Erhitzen ihrer Silbersalze in Pyrazole über. Bei der Reduction entstehen zum Theil Pyrazolidinderivate (S. 663) (E. Buchner. A. **273**, 214; vgl. B. **33**, 3590).

**Pyrazolin-3,5-dicarbonsäure** $C_3H_4N_2(COOH)_2$, F. 242° u. Zers.; **Pyrazolin-4,5-dicarbonsäureester** (B. **27**, 1890)(S. 657); **Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuremethylester** $C_3H_3N_2(COOCH_3)_3$, F. 61° und **Pyrazolin-3,4,5,5-tricarbonessigtrimethylester** $C_3H_2N_2(CO_2CH_3)_3(CH_2.CO_2.CH_3)$, F. 105°, entstehen aus Diazoessigester mit Fumar- und Aconitsäureester; Pyrazolintricarbonsäureester entsteht auch durch Erhitzen von Diazoessigester (B. **34**, 345). **4-Phenyl-3,5-pyrazolindicarbonsäureester** $C_3H_3(C_6H_5)N_2(COOR)_2$, aus Zimmtaethylester und Diazoessigmethylester einerseits und Zimmtmethyl- und Diazoessigaethylester entstehen isomere Produkte (F. 76° und 107°; die Isomerie verschwindet bei der Oxydation zu den Pyrazolderivaten (B. **35**, 31). **4-Phenyl-5-acetylpyrazolin-3,5-dicarbonester** aus Benzylidenacetessigester und Diazoessigester, gibt beim Erhitzen kein Trimethylen-, sondern ein α-Pyronderivat (s. d. u. B. **35**, 782).

**Pyrazolone**: Ketopyrazoline oder Pyrazolone sind, wie S. 654 bereits ausgeführt, desmotrop mit den Oxypyrazolen. Es werden in diesem Abschnitt als *eigentliche* Pyrazolone hauptsächlich die 5- oder 3-Pyrazolone betrachtet, zu denen die am längsten bekannten Derivate des Pyrazols gehören. Sie wurden 1883 von L. Knorr entdeckt und näher untersucht. Verschiedene Pyrazolone sind bereits im Anschluss an die Hydrazone von β-Ketonsäuren besprochen worden, deren innere Anhydride sie sind, und zu denen sie in ähnlicher Beziehung stehen wie die Lactame zu den entsprechenden Amidosäuren; es wurde demgemäss für die Pyrazolone die Bezeichnung: Lactazame in Vorschlag gebracht (Bd. I).

Pyrazolone entstehen 1. aus den Hydrazonen von β-Ketonsäureestern durch Alkoholabspaltung:

$$\begin{array}{lcl} CH_3C\text{—}CH_2\text{—}COOC_2H_5 & \xrightarrow{-C_2H_5OH} & CH_3C\text{—}CH_2\text{—}CO \\ \ddot{N}\text{———}NHC_6H_5 & & \ddot{N}\text{———}NC_6H_5 \end{array}$$

Phenylhydrazonacetessigester 1,3-Phenylmethylpyrazolon.

Durch wasserabspaltende Condensationsmittel, wie Salzsäure, Acetylchlorid u. a., wurden aus einer Anzahl dieser Hydrazone *Alkoxypyrazole* (S. 654) erhalten, welche weiterhin durch Verseifung der Alkoxylgruppe Pyrazolone geben. Aus einigen β-Ketonsäureesterphenylhydrazonen werden mittelst conc. Schwefelsäure *Indol*derivate (S. 629) erhalten.

2. Durch Oxydation der entsprechenden Pyrazolidone.

Verhalten: Die Pyrazolone bilden sowohl mit Basen wie mit Säuren unbeständige Salze, da sie gleich den anderen Pyrazolabkömmlingen schwache Basen sind (vgl. dag. Antipyrin), andererseits aber noch die sauren Eigenschaften der β-Ketonsäureester zeigen. Mit den β-Ketonsäurederivaten haben sie auch eine Reihe anderer auf der Reactionsfähigkeit der zwischen den beiden CO-Gruppen befindlichen $CH_2$-Gruppe beruhender Umsetzungen gemeinsam: mit Benzaldehyd condensiren sie sich zu *Benzyliden*verbindungen, mit salpetriger Säure bilden sie *Isonitroso-* oder *Nitroso*derivate, mit Diazobenzolsalzen mehr oder weniger stark gefärbte *Azo*verbindungen u. a. m. (vgl. B. **27**, **782**; **28**, 625). Durch $POCl_3$ werden die Pyrazolone in gechlorte Pyrazole umgewandelt (S. 653), beim Erhitzen mit Phosphortribromid unter Druck liefern sie sogleich Pyrazole. (B. **36**, 3988), ebenso wirkt $P_2S_5$ (vgl. S. 651).

Für die Constitution der Pyrazolone kommen verschiedene Formulirungen in Betracht, wie:

I. $N{=}CH{-}CH_2$ / $NH{-}{-}{-}CO$  II. $NH{-}CH{=}CH$ / $NH{-}{-}{-}CO$  III. $N{=}CH{-}CH$ / $NH{-}{-}{-}COH$.

Zwei isomere, den Formeln I und II entsprechende n-Phenylpyrazole sind auf verschiedenen Wegen erhalten worden; der Formel II entspricht ferner das wichtigste Glied dieser Gruppe, das Antipyrin (S. 660). Vielfach ist es jedoch schwierig, eine Entscheidung zwischen den verschiedenen möglichen Formulirungen zu treffen. Von der Hydroxylform (III) der Pyrazolone leiten sich die aus Pyrazolonen durch Alkylirung und Acylirung entstehenden Alkoxy- und Acidyloxypyrazole (S. 654) ab.

**Pyrazolon** $CO.CH_2.CH{:}N.NH$, F. 164°, wird am besten aus Formylessigester mit Hydrazin gewonnen und entsteht ferner aus seinen Carbonsäuren (s. u.); mit Benzaldehyd, salpetriger Säure und Diazobenzolchlorid condensirt es sich zu **4-Benzalpyrazolon** $(C_3H_2ON_2){:}CHC_6H_5$, F. 200°, **4-Isonitrosopyrazolon** $(C_3H_2ON){:}NOH$, F. 181° u. Z., **4-Pyrazolonazobenzol** $(C_3H_2ON_2){:}NNHC_6H_5$, F. 196° (B. **29**, 249).

**3-Methylpyrazolon** $C_3(CH_3)H_3ON_2$, F. 215°, wird aus Acetessigester oder Dehydracetsäure mit Hydrazin erhalten (J. pr. Ch. [2] **39**, 132). **n-Phenyl-5-pyrazolon** $CO.CH_2.CH{:}N.NC_6H_5$, F. 118°, entsteht aus n-Phenyl-3- und 4-pyrazoloncarbonsäure, sowie aus 1-Phenyl-5-pyrazolidon, **n-Phenyl-3-pyrazolon** $CH{:}CH.CO.NH.NC_6H_5$, F. 154°, aus 1-Phenyl-3-pyrazolidon durch Oxydation mit Eisenchlorid, aus n-Phenylpyrazolin durch aufeinander folgende Behandlung mit Brom- und Kalilauge, u. a. m. (B. **28**, 35, 630, **29**, 519; J. pr. Ch. [2] **52**, 138).

**n-Phenyl-3-methylpyrazolon** $CO.CH_2.C(CH_3){:}N.NC_6H_5$, F. 127°, aus Acetessigester, den β-Chlorcrotonsäureestern (B. **29**, 1654) oder Tetrolsäure (Bd. I) mit Phenylhydrazin, ist das längst- und bestbekannte Pyrazolderivat und wird technisch in grossen Mengen dargestellt (A. **238**, 147). Es gibt mit Benzaldehyd die Benzylidenverbindung $CO.C({:}CHC_6H_5).C(CH_3){:}N.NC_6H_5$, F. 107°; die Condensationsproducte mit Oxybenzaldehyden sind durch starke Färbung ausgezeichnet (B. **33**, 864). Mit $N_2O_3$ entsteht ein Isonitrosoderivat $CO.C(NOH).C(CH_3){:}N.NC_6H_5$, F. 157°, das durch Oxydation Nitro- durch Reduction **Amidophenylmethylpyrazolon** liefert; letzteres wird auch durch Reduction von Phenylmethylpyrazolonazobenzol (Constit. vgl. B. **36**, 2687) gewonnen, durch Oxydation gibt das Amidoderivat sog. Rubazonsäure $(C_{10}H_8N_2O){:}N.(C_{10}H_9N_2O)$, F. 181°, eine roth gefärbte Verbindung, die im Verhalten an die Purpursäure (Bd. I) in der Harnsäuregruppe erinnert. Mit grossem Ueberschuss des Oxydationsmittels liefert das Amidopyrazolon sogleich **4-Keto-1-phenyl-3-methylpyrazolon** $CO.CO.C(CH_3){:}N.NC_6H_5$, broncefarbene Krystalle, F. 119°, das *Isatin* der Pyrazolgruppe, welches auch durch Spaltung seines Dimethylaminoanils $(CH_3)_2C_6H_4N{:}(C_{10}H_8N_2O)$, des Einwirkungsproductes von Nitrosodimethylanilin, auf das Phenylmethylpyrazolon entsteht. Auf analogem Wege bildet **1,3-Diphenylpyrazolon**, F. 137°: **4-Keto-1,3-diphenylpyrazolon** (B. **36**, 1132); durch Reduction geben diese Ketopyrazolone secundäre Alkohole: **4-Oxy-1-phenyl-3-methylpyrazolon** (A. **293**, 50) und **4-Oxydiphenylpyrazolon.**

Durch Oxydation mit Eisenchlorid gibt Phenylmethylpyrazolon unter Vereinigung von 2 Mol.: Pyrazolblau

$$\begin{array}{l} C_6H_5N{-}CO{-}C{=\!=\!=}C{-}CO{-}NC_6H_5 \\ \dot{N}{=\!=}\dot{C}CH_3 \quad CH_3\dot{C}{-\!-}\dot{N} \end{array},$$

das in Constitution und Verhalten dem Indigoblau (S. 641) ähnlich ist; gelinde Oxydationsmittel wie Phenylhydrazin und dergl., lassen das um 2H-Atome reichere Bisphenylmethylpyrazolon entstehen, welches auch aus Phenylmethylpyrazolonsilber mit Jod gewonnen wird. Durch Einwirkung von Diazomethan auf das Phenylmethylpyrazolon entsteht Phenylmethylmethoxypyrazol (S. 654), daneben in geringer Menge das isomere Antipyrin (vgl. B. **28**, 1626).

**Antipyrin, 1,2,3-Phenyldimethylpyrazolon** $\begin{array}{l} C_6H_5N{-}CO{-}CH \\ CH_3\dot{N}{-\!-\!-}\ddot{C}CH_3. \end{array}$

F. 114⁰, u. verm. Dr. destillirbar, wird als jodwasserstoffsaures Salz durch Erhitzen von Phenylmethylpyrazolon mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100⁰ gewonnen. Es entsteht auch durch Condensation von sym. Methylphenylhydrazin mit Acetessigester (A. **238**, 160; B. **20**, R. 609):

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH \\ CH_3\dot{N}H \end{array} + \begin{array}{l} ROCO.CH_2 \\ \dot{C}OCH_3 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5N{-}CO{-}CH \\ CH_3\dot{N}{-\!-\!-}\ddot{C}CH_3. \end{array}$$

In ähnlicher Weise wie das Antipyrin werden homologe 1-Phenyl-2-alkyl-5-pyrazolone aus dem Phenylmethylpyrazolon gewonnen: 2-**Benzyl-** und **2-Aethyl-1-phenyl-3-methylpyrazolon**, F. 119⁰ und 73⁰ (J. pr. Ch. [2] **55**, 153; A. **293**, 3 Anm.). Das Antipyrin und seine Homologen entstehen ferner auch durch Erhitzen der Halogenalkylate von 5-Alkoxypyrazolen (S. 654), sowie aus den Halogenalkylaten der 5-Chlorpyrazole (S. 653) mit Alkalilauge; so gibt das Jodmethylat des 1,5-Phenylchlorpyrazols mit Alkali das niedere Homologe des Antipyrins: 1-**Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon**, F. 117⁰, das auch aus 1-Phenyl-5-pyrazolon mit Jodmethyl entsteht (A. **320**, 28).

Antipyrin ist eine starke einsäurige Base, leicht löslich in Wasser und Alkohol, aus Aether oder Toluol krystallisirt es in glänzenden Blättchen. In der Heilkunde findet es als geschätztes Antipyreticum Anwendung; dem Antipyrin ähnlich wirkt dessen salicylsaures Salz, das **Salipyrin**, sowie das homologe **Tolypyrin** oder p-Tolyldimethylpyrazolon u. a. K.

Umsetzungen der Antipyrine: Das Antipyrin (und ebenso seine Homologen) gibt mit $POCl_3$ **Antipyrinchlorid** $C_{11}H_{12}N_2Cl_2$, F. 137⁰, das als 1-*Phenyl-5-chlorpyrazol-2-chlormethylat* aufzufassen ist; die Chloratome, besonders das in 5-Stellung, sind sehr leicht beweglich: Alkali regenerirt Antipyrin, Alkalisulfhydrat oder Na-Thiosulfat gibt Thiopyrin (S. 661), $NH_3$ und Amine geben Iminopyrine. Diese Verbindungen sind sämmtlich wie die Antipyrine selber starke Basen, welche im Gegensatz zu den anderen Pyrazol- und Pyrazolonderivaten mit Säuren sehr beständige Salze bilden. Die Salze fasst man daher übereinstimmend als quaternäre Ammonsalze auf, entsprechend den Formeln:

$$\begin{array}{l} {}^{Cl}_{CH_3}\!\!>\!N.N(C_6H_5).COH \\ \quad\; \| \qquad\qquad\quad \| \\ CH_3C{-\!-} \quad {-\!-}CH \end{array} \quad \begin{array}{l} {}^{Cl}_{CH_3}\!\!>\!N.N(C_6H_5).CSH \\ \quad\; \| \qquad\qquad\quad \| \\ CH_3C{-\!-} \quad {-\!-}CH \end{array} \quad \begin{array}{l} {}^{Cl}_{CH_3}\!\!>\!N.N(C_6H_5).CNH_2 \\ \quad\; \| \qquad\qquad\quad \| \\ CH_3C{-\!-} \quad {-\!-}CH \end{array},$$

also als Halogenalkylate von 5-Oxy-, Sulfhydro- und Aminopyrazolen. Die

Beziehungen dieser Salze mit ihren Basen beruhen demnach auf einer Anlagerung oder Abspaltung von Säuren in 2,5-Stellung des Pyrazolkerns und es sind für die freien Basen auch die folgenden Formeln in Betracht gezogen worden (A. **320**, 1; **328**, 78; **331**, 197; B. **36**, 3271):

| O | S | NH |
|---|---|---|
| $CH_3N.N(C_6H_5).C$ | $CH_3N.N(C_6H_5).C$ | $CH_3N.N(C_6H_5).C$ |
| $CH_3\ddot{C}$———$\ddot{C}H$ | $CH_3\ddot{C}$———$\ddot{C}H$ | $CH_3\ddot{C}$———$\ddot{C}H$ |
| Antipyrin | Thiopyrin | Iminopyrin |

Thiopyrine: **1-Phenyl-2-methylthiopyrazol** $C_3H_2SN_2(CH_3)(C_6H_5)$, F. 162⁰, aus 1-Phenyl-5-chlorpyrazol-2-jodmethylat mit KSH. **1-Phenyl-2,3-dimethylthiopyrazol**, *Thiopyrin* $(CH_3)C_3HSN_2.(CH_3)(C_6H_5)$, F. 166⁰, aus Antipyrinchlorid mit KSH oder $Na_2S_2O_3$ in wässriger Lösung, wirkt physiologisch wie Antipyrin. **1-Phenyl-2-aethylthiopyrazol**, F. 171⁰, **1-Phenyl-2,3,4-trimethylthiopyrazol**, F. 129⁰, u. a. m. Durch mehrmaliges Destilliren oder durch Erhitzen ihrer Halogenalkylate werden die Thiopyrine unter Wanderung der Alkylgruppe von N- an das S-Atom umgewandelt in Isothiopyrine oder Pyrazolalkylsulfide z. B. $CH_3C{:}N.N(C_6H_5).C(SCH_3){:}CH$. Thiopyrine und Isothiopyrine unterscheiden sich durch ihr Verhalten bei der Oxydation: erstere geben Trioxyde, *innere Salze von Sulfonsäuren*, z. B. $CH_3C{:}N(CH_3).NC_6H_5.C{:}CH$ (O———$SO_2$), letztere Dioxyde, *Sulfone*, z. B. $CH_3C{:}N.N(C_6H_5).C(SO_2CH_3){:}CH$.

Iminopyrine: **1-Phenyl-2,3-dimethyl-iminopyrazol** $C_3H_2N_3(C_6H_5)(CH_3)_2$, F. 63⁰, aus Antipyrinchlorid durch Erhitzen mit wässrigem $NH_3$ oder Ammoncarbonat unter Druck; ein im Verhalten ganz ähnliches isomeres Iminopyrin entsteht aus dem Chlorid des Isantipyrins (S. 662 und B. **36**, 718, 3290). **Anilinopyrin**, F. 59⁰, aus Antipyrinchlorid und Anilin, wird durch Erhitzen seines Jodmethylats in **1,3-Phenylmethyl-5-methylanilino-pyrazol** umgewandelt; weitere Iminopyrine s. B. **36**, 3279.

Wie Säuren, so addiren sich auch Jodalkyle in 2,5-Stellung an das Antipyrin unter Bildung von Jodmethylaten der 5-Alkoxypyrazole (S. 654); bei höherer Temperatur entsteht jedoch aus Antipyrin und Jodmethyl: **1-Phenyl-2,3,4-trimethylpyrazolon**, *Methylantipyrin*, F. 82⁰, und weiterhin unter Umlagerung **1-Phenyl-3,3,4-trimethylpyrazolon**, F. 56⁰ (A. **293**, 1).

**4-Nitrosoantipyrin** $(C_{11}H_{11}N_2).NO$, aus Antipyrin mit salpetriger Säure, gibt durch Reduction mit Zink und Essigsäure: **4-Amidoantipyrin**, F. 109⁰, dessen leicht entstehende Diazoverbindungen Farbstoffe liefern (A. **293**, 58); durch Methyliren erhält man aus dem Amidoantipyrin das **Dimethylamidoantipyrin** $(C_{11}H_{11}ON_2)N(CH_3)_2$, F. 108⁰, das sog. *Pyramidon* (C. 1897 I, 1006; 1900 II, 6'3); dieses wird im Organismus grösstentheils in Antipyrylharnstoff und in Rubazonsäure (s. oben) umgewandelt (B. **35**, 2891). **4-Oxyantipyrin**, F. 182⁰, entsteht durch Methyliren von 4-Oxy-1-phenyl-3-methylpyrazolon (S. 659), hat ausgeprägten Phenolcharacter (A. **293**, 49).

Spaltungen: Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird Antipyrin zu *Phenylmethylhydrazin* gespalten. Erhitzt man (1) Nitrosoantipyrin mit Phenylhydrazin, so entsteht das *Phenylhydrazon* des *Isonitrosoacetessigsäurephenylmethylhydrazids* (A. **328**, 62). Erhitzt man Antipyrin (2) mit Toluol und Natrium im $CO_2$-Strom, so entsteht *β-Methylaminocrotonsäureanilid* (B. **25**, 769):

(1) $CH_3N.N(C_6H_5).CO.C(NO){:}CCH_3 \longrightarrow CH_3NH.N(C_6H_5).CO.C(NOH).C(N_2HC_6H_5)CH_3$

(2) $C_6H_5N.CO.CH{:}C(CH_3).NCH_3 \longrightarrow C_6H_5NH.CO.CH{:}C(CH_3).NHCH_3$.

Isomer mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon ist: **1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon** $CH_3C{=}CH{-}CO{-}NH{-}NC_6H_5$, F. 167°; es entsteht aus Acetessigester und Acetphenylhydrazin mit $POCl_3$ (B. **36**, 717), ferner durch Oxydation mit $FeCl_3$ aus dem entsprechenden Pyrazolidon (S. 664) (B. **28**, R. 78); durch Methylirung gibt es das mit Antipyrin isomere *giftige* **Isantipyrin** (B. **25**, R. 367; **28**, 629). Isomer mit dem technischen Phenylmethylpyrazolon sind ferner das **1-Phenyl-4-methyl-3- und -5-pyrazolon** $C_6H_5N.NH.C(CH_3){:}CH.CO$, F. 210°, und $C_6H_5N.NH.CO.C(CH_3){:}CH$, F. 145°, welche nebeneinander aus Brommethacrylsäureester $CHBr{:}C(CH_3)COOH$ und Phenylhydrazin gewonnen werden (B. **33**, 494).

Pyrazoloncarbonsäuren: Ihre Ester entstehen aus den Hydrazonen von β-Keto- oder Aldehydodicarbonsäureestern; die Säuren zerfallen leicht in $CO_2$ und Pyrazolone.

**5-Pyrazolon-3-carbonsäure** $CO{-}CH_2{-}C(COOH){=}N{-}NH$, Zers. 250°, der Methylester, F. 227°, aus Oxalessigsäuremethylester, Chlorfumarsäureester (B. **29**, R. 860) oder Acetylendicarbonsäureester mit Hydrazin (B. **25**, 3442; **26**, 1722); die Säure liefert durch $CO_2$-Abspaltung Pyrazolon (S. 659), mit salpetriger Säure liefert sie eine Isonitrosoverbindung, F. 201°, welche mit Hydrazinhydrat behandelt, das Hydrazid der Hydrazipyrazoloncarbonsäure liefert. Das Anhydrid dieser Säure (I), Zers. 126°, stellt einen symmetrischen dicyclischen Kern dar, den man auch als Dilactazam des Dioxobernsteinsäureosazons auffassen kann (B. **26**, 2057); vgl. hiermit das aus 1,3-Phenylmethyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol mit Hydrazin entstehende Diphenylmethylbipyrazol (II) (B. **36**, 523):

$$\text{(I)}\ \begin{matrix} N{=\!=}C.CO.NH \\ NH.CO.C{=\!=}N \end{matrix} \qquad \text{(II)}\ \begin{matrix} C_6H_5.N{-}\ {-}\ {-}C{-}{-}\quad NH \\ N{:}C(CH_3).C.C(C_6H_5){:}N \end{matrix}$$

**5-Pyrazolon-4-carbonsäure** $CO{\text{-}}CH(COOH){-}CH{=}N{-}NH$, der Aethylester, F. 181°, entsteht aus Dicarboxyglutaconsäureester $(CO_2R)_2CH.CH{:}C(CO_2R)_2$ mit Hydrazinhydrat neben Malonylhydrazid, ferner aus Aethoxymethylenmalonsäureester mit Hydrazin (B. **28**, 1053); die Säure gibt ebenfalls leicht durch $CO_2$-Abspaltung Pyrazolon (S. 659) (B. **28**, 988).

**5-Pyrazolon-3-essigester** $(C_2H_5OCOCH_2)C_3H_3ON_2$, F. 190°, aus Acetondicarbonsäureester mit Hydrazin (J. pr. Ch. [2] **64**, 334). —

Isomer mit den 5-Pyrazoloncarbonsäuren ist die **4-Oxypyrazol-3-carbonsäure**, F. 205°, aus Diazotetronsulfonsäure (Bd. I) durch Erwärmen mit Natronlauge gewonnen (A. **313**, 6):

$$\begin{matrix} O{-}{-}{-}{-}{-}CO \\ CH_2.C(OH){:}CH.N{:}NSO_3H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HOCO \\ CH{:}C(OH).C{:}N.NH \end{matrix}$$

sie gibt beim Erhitzen 4-Oxypyrazol (S. 654).

**1-Phenyl-5-pyrazolon-4-carbonsäure** $CO{-}CH(COOH){-}CH{=}N{-}NC_6H_5$, F. 93°, u. Z., ihr Aethylester, F. 118°, entsteht aus Dicarboxylglutaconsäureester mit Phenylhydrazin, sowie aus Aethoxymethylenmalonsäureester und Phenylhydrazin. Die isomere **1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure**, F. 181°, entsteht in Form ihres Esters aus Oxalessigester und Phenylhydrazin. Beide Phenylpyrazoloncarbonsäuren geben dasselbe Phenylpyrazolon (S. 659) (B. **28**, 41). **1-Phenyl-4-oxypyrazol-3-carbonsäure**, F. 154°, aus dem Phenylhydrazon des γ-Bromacetessigesters, gibt durch $CO_2$-Abspaltung 1-Phenyl-4-oxypyrazol (S. **654**).

**Pyrazolonazofarbstoffe:** Die beim Phenylmethylpyrazolon-azobenzol (S. 659) erwähnte Combinationsfähigkeit mit Diazoniumsalzen ist eine allgemeine Eigenschaft der 5-Pyrazolone, welche in 4-Stellung nicht substituirt sind. Die Benzolazopyrazolone sind z. Th. wichtige Farbstoffe (vgl. C. **1901** I, 486; 1902 II, 918 u. a. O.). Zu ihnen gehört besonders der werthvolle gelbe Farbstoff Tartrazin:

Aus den Dioxobernsteinsäureesterosazonen (s. Bd. I) entstehen die Ester der **1-Phenyl-4-phenylhydrazono-3-pyrazoloncarbonsäure** (1), roth, F. 154°; sie ist der Stammkörper des **Tartrazins** (2), dessen Hauptbestandtheil das Trinatriumsalz der sog. **Tartrazinsäure** oder **1,p-Sulfoxyphenyl-4-p-sulfoxyphenylhydrazono-5-pyrazolon-3-carbonsäure** ist:

(1) $NC_6H_5$ / N CO / $CO_2H\dot{C}$—$\dot{C}$:$NNHC_6H_5$ (2) $NC_6H_4[4]SO_3Na$. / N CO / $CO_2Na.\dot{C}$—$\dot{C}$:$NNHC_6H_4[4]SO_3Na$.

Letztere Säure entsteht auch aus **1,p-Sulfoxyphenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure** (*Tartrazinogensäure*) und dem Diazid der Sulfanilsäure, wodurch ihre Constitution bewiesen wird; durch Reduction des Tartrazins mit Zinkstaub und Wasser erhält man: *Aminotartrazinogensäure* $C_3N_2HO(NH_2)(C_6H_4.SO_3H)(CO_2H)$ (A. **294**, 219; **299**, 100; **306**, 1).

## Pyrazolidine.

Die Derivate des Tetrahydropyrazols, die Pyrazolidine, gehen z. Th. leicht in Pyrazolinderivate über, haben daher reducirende Eigenschaften. Das einfachste Pyrazolidin ist noch nicht bekannt:

**n-Phenylpyrazolidin** $\dot{N}H$——$\dot{N}C_6H_5$ / $\dot{C}H_2.CH_2.\dot{C}H_2$ Oel, $Kp._{20}$ 160°, entsteht aus Trimethylenbromid mit Natriumphenylhydrazin (B. **26**, R. 402). Es geht schon durch den Luftsauerstoff in Phenylpyrazolin über; mit Jodmethyl und Alkali bildet es **1-Phenyl-2-methylpyrazolidin**, $Kp._{90}$ 175—180°. Durch Reduction des entsprechenden Pyrazolidons entsteht **1-Phenyl-3-methylpyrazolidin** (B. **26**, 107). **1,3,5-Triphenyl-2-methylpyrazolidin**, F. 110°, entsteht durch Reduction von Triphenyl-pyrazoljodmethylat mit Natrium und Alkohol.

**3,5-Dimethylpyrazolidin** $(CH_3)_2C_3H_5:N_2H_2$, Kp. 141—143°, entsteht neben 1,3-Diaminopentan durch electrolytische Reduction von Acetylacetondioxim $CH_3C(NOH)CH_2C(NOH)CH_3$ (B. **36**, 219); diese Reaction erinnert an die Bildung der Pinakone bei Reduction der Ketone.

Pyrazolidincarbonsäuren sind durch Reduction von Pyrazolincarbonsäuren erhalten worden (B. **26**, R. 282); sie sind beständiger als diese; **4-Phenylpyrazolidin-3,5-dicarbonsäure** F. 220° (B. **36**, 3779).

Ketoderivate der Pyrazolidine: 1. **Pyrazolidone** entstehen aus $\beta$-Halogenfettsäuren oder $\alpha,\beta$-Olefincarbonsäuren mit Hydrazinen. Bei Anwendung von Phenylhydrazin ist ein zweifacher Verlauf der Reaction möglich, je nachdem sich die primäre oder die sekundäre Amingruppe des Hydrazins mit der Carboxylgruppe der betreffenden Säure umsetzt:

1. $CH_3CH:CHCOOH \xrightarrow{NH_2.NHC_6H_5}$ $CH_3CH.CH_2.CO$ / $\dot{N}H$——$\dot{N}C_6H_5$ 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon

2. $CH_3CHBr.CH_2COOH \xrightarrow{NH_2.NHC_6H_5}$ $CH_3\dot{C}H.CH_2.\dot{C}O$ / $C_6H_5\dot{N}$———$\dot{N}H$ 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidon.

Die so entstehenden Isomeren unterscheiden sich dadurch, dass die 1-Phenyl-5-pyrazolidone nur basische, die 1-Phenyl-3-pyrazolidone dagegen auch saure Eigenschaften besitzen; durch Oxydation geben die Pyrazolidone leicht Pyrazolone, durch Reduction mit Natrium und Alkohol zum Theil Pyrazolidine (s. o.).

**Pyrazolidon** $CO.CH_2.CH_2.NH.NH$, Kp. 133—135°, aus Acrylsäure und Hydrazin, ist lediglich Base, durch Oxydation bildet es leicht Pyrazolon (J. pr. Ch. [2] **51**, 73). **1-Phenyl-5-pyrazolidon**, F. 78°, entsteht aus *β*-Halogenpropionsäuren mittelst Natriumformylphenylhydrazin oder aus Acrylsäure mit Phenylhydrazin in Toluollösung (B. **28**, 626), ist nur Base und gibt durch Oxydation 1-Phenyl-5-pyrazolon, F. 118° (S. 659); das isomere **1-Phenyl-3-pyrazolidon** $CH_2.CH_2CO.NH.NC_6H_5$, F. 119—121°, aus *β*-Halogenpropionsäuren mit freiem Phenylhydrazin, sowie aus as. *β*-Phenylhydrazidopropionsäureester (S. 146) gewonnen (B. **24**, R. 234), besitzt auch saure Eigenschaften und liefert durch Oxydation das 1-Phenyl-3-pyrazolon, F. 154°; n-Acetylderivat, F. 67° (B. **29**, 517). — **1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon**, F. 84°, Kp. 321°, aus Crotonsäure und Phenylhydrazin oder sym. *β*-Phenylhydrazidobuttersäure (B. **27**, R. 687), Base, giebt leicht 1,3-Phenylmethylpyrazolon; durch Methylierung liefert es **1,2,3-Phenyldimethylpyrazolidon**, *Hydroantipyrin*, F. 146°, das sich nicht durch Oxydation in Antipyrin überführen lässt (B. **26**, 103). **1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidon**, F. 128°, aus as-*β*-Phenylhydrazidobuttersäure, hat auch saure Eigenschaften; durch Oxydation entsteht 1,5-Phenylmethyl-3-pyrazolon (S. 659). 1,5,5,3- und **1,3,3,5-Phenyldimethylpyrazolidon**, F. 110° und 75°, entstehen bez. aus Chlorisovaleriansäure und aus Dimethylacrylsäure mit Phenylhydrazin; die 1,5,5,3-Säure wird durch Kochen mit Barytwasser zu Phenylazovaleriansäure $C_6H_5N:N.C(CH_3)_2CH_2COOH$ gespalten (C. 1897 II, 1100; A. **292**, 284).

2. Diketopyrazolidine sind die cyclischen Hydrazide der Malonsäuren: **3,5-Diketopyrazolidin**, *Malonylhydrazin* $CO.CH_2.CO.NH.NH$ Oel, aus Malonestersäure mit Hydrazin (B. **28**, R. 159); **1-Phenyl-3,5-diketopyrazolidin**, *Malonylphenylhydrazin*, F. 192°, aus Malonestersäurephenylhydrazid (B. **25**, 1506), ist wahrscheinlich als Phenyloxypyrazolon aufzufassen; mit $POCl_3$ liefert es bei gelinder Temperatur 1-Phenyl-3-chlorpyrazolon, F. 144°, und erst bei 130°: Phenyldichlorpyrazol (S. 653; B. **31**, 3003).

## 2. Indazole.

Wie den Pyrrolen die Benzopyrrole oder Indole, so entsprechen den Pyrazolen Benzopyrazole oder Indazole.

Es gibt zwei isomere Reihen von N-alkylirten Indazolen, die einen bilden sich durch Einwirkung von Jodalkylen auf Indazol und dessen Homologe; die anderen, Isindazole genannt, durch Synthese aus orthosubstituirten α-Alkylphenylhydrazinen, haben daher den Alkylrest an dem dem Benzolkern benachbarten N-Atom; folglich muss in den isomeren n-Alkylindazolen der Alkylrest an dem zweiten (β-) N-Atom stehen; diese beiden Gruppen von Benzopyrazolen leiten sich daher von den Formeln I und II ab; die Stammkörper selber sind vielleicht als desmotrop zu betrachten.

Eine dritte desmotrope Formel (III) lässt sich construiren durch »Ringazosubstitution« (vgl. S. 646) in dem *Indolenin*, der desmotropen Indolformel; von dieser Formel III leiten sich die Indiazonoxime (S. 666) und wahrscheinlich die Diazoindazole (S. 667) ab.

I. — II. — III.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(\gamma)\\ \dot{N}\end{matrix}>NH(\beta) \text{ od. } C_6H_4\lessgtr\begin{matrix}CH\\ N\end{matrix}>NH, \quad C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ NH\end{matrix}\geqslant N, \quad C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ N\end{matrix}\geqslant N$$

(α) Indazol — [Isindazol] — [Indiazen]

Indazole entstehen 1. aus den o-Hydrazinzimmtsäuren (S. 358) durch Erhitzen (E. Fischer u. Tafel, A. **227**, 303):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}CH.COOH\\ NH_NH_2\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \dot{N}\end{matrix}>NH(+CH_3COOH)$$

o-Hydrazinzimmtsäure — Indazol.

Es ist bemerkenswerth, dass sich bei dieser Reaction nicht ein lactamartiges Anhydrid der Hydrazinzimmtsäure bildet; dieses würde einen siebengliedrigen heterocyclischen Ring enthalten. Durch gelinde Oxydation von o-Hydrazinzimmtsäure bildet sich Indazolessigsäure (s. u.).

2. o-Hydrazinbenzoësäure gibt beim Erhitzen mit $POCl_3$ unter Druck γ-Chlorindazol, das durch Zink und Salzsäure zu Indazol reducirt wird (B. **35**, 2315):

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\ NHNH_2\end{matrix}\rightarrow\left[C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}>NH\right]\rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CCl\\ \dot{N}\end{matrix}>NH\rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \dot{N}\end{matrix}>NH.$$

3. Aus o-Hydrazinacetophenonen oder o-Hydrazinphenylglyoxylsäuren durch $H_2O$-Austritt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.COOH\\ NH.NH_2\end{matrix}\rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}C{-}COOH\\ \dot{N}\end{matrix}>NH \;;\; C_6H_4<\begin{matrix}COCH_3\\ NHNH_2\end{matrix}\rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)\\ \dot{N}\text{——}\end{matrix}>NH.$$

4. Durch Reduction von o-Nitrobenzylanilinen (S. 220) entstehen n-Phenylindazole (B. **24**, 961; **27**, 2899):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2_NHC_6H_5\\ NO_2\end{matrix} \xrightarrow{H} C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \dot{N}\end{matrix}>NC_6H_5.$$

5. Ferner entstehen Indazole durch geeignete Zersetzung von in Orthostellung methylirten Diazobenzolen (B. **26**, 2349; A. **305**, 289):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\ N_2OH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \dot{N}\end{matrix}>NH \longleftarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\ N{:}N.NHC_7H_7\end{matrix}$$

o-Toluoldiazohydrat — Indazol — Toluol-o-diazotoluid.

Nach dieser Methode sind eine grössere Anzahl im Benzolkern substituirter Indazole gewonnen worden; das Diazohydrat aus o-Toluidin gibt beim Verkochen in saurer Lösung nur o-Kresol, in neutraler Lösung neben wenig Indazol γ-Toluolazoindazol; substituirte Benzolazoïndazole entstehen hauptsächlich bei der Zersetzung o-methylirter Diazobenzole in stark alkalischer Lösung, indem die gebildeten Indazole mit noch unzersetzter Diazolösung kuppeln. — Besonders leicht reagiren die Diazokörper aus nitrirten o-Methylanilinen, welche zum Theil schon beim Verkochen in mineralsaurer Lösung, zum Theil beim Behandeln in Eisessig die Indazole in guter Ausbeute liefern (B. **37**, 2556). — Diazotirt man o-amidirte Benzaldoxime, so entstehen sog. Indiazonoxime, welche durch Wasser oder Alkali leicht zu o-Azidobenzaldehyden isomerisirt werden (B. **34**, 1309):

$$C_6H_4<^{CH:NOH}_{N_2OH} \longrightarrow C_6H_4<^{C=NOH}_{N\geqslant N} \longrightarrow C_6H_4<^{CHO}_{N_3}$$

o-Diazobenzaldoxim  Indiazonoxim, F. 160⁰  o-Azidobenzaldehyd.

Isindazole entstehen 1. aus o,$\alpha$-Alkylhydrazinzimmtsäuren oder o,$\alpha$-Alkylhydrazinacetophenonen:

$$C_6H_4<^{CH:CH.COOH}_{NR.NH_2} \rightarrow C_6H_4<^{CH}_{NR}>N; \; C_6H_4<^{CO.CH_3}_{NR.NH_2} \rightarrow C_6H_4<^{C(CH_3)}_{NR-}>N.$$

2. Aus o-Amido-aldoximen oder -ketoximen durch Einwirkung von Eisessig und Essigsäureanhydrid (B. **26**, 1903; **29**, 1261):

$$C_6H_4<^{C:NOH}_{NH_2} \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} C_6H_4<^{CH-}_{N(COCH_3)}>N.$$

3. Aus dem Phenylhydrazon des o,p-Dinitrophenylglyoxylsäureesters entsteht Nitroindazol-$\alpha$-phenyl-$\gamma$-carbonsäureester (B. **22**, 319):

$$NO_2.C_6H_3<^{C(CO_2R):N}_{NO_2 \quad NHC_6H_5} + KOH - NO_2.C_6H_3<^{C(CO_2R)}_{N(C_6H_5)}>N + NO_2K + H_2O.$$

Eigenschaften: Indazole sind meist krystallinische, schwach basische Körper; die Bz-Nitroindazole bilden auch mit Metallen Salze (B. **37**, 2570). Gegen Oxydationsmittel sind sie ziemlich beständig; $\beta$-Phenylindazol wird durch Chromsäure zu Azobenzolcarbonsäure gespalten. Hydroproducte bilden sich nur schwierig. Die freie Imidgruppe ist leicht alkylirbar und acylirbar; mit Diazobenzolen kuppelt Indazol und die Bz.-substituirten Indazole zu Benzolazoindazolen; mit Benzaldehyd zu Benzylidenbisindazol $C_6H_5CH(C_7H_5N_2)_2$. Die Isindazole gleichen im Allgemeinen den Indazolen. Die Substituenten des Pyrazolrings werden, von dem am Benzolkern stehenden Stickstoff ausgehend, mit Iz.-$\alpha$-, $\beta$-, $\gamma$-, die des Benzolrings mit Bz- 1-, 2-, 3-, 4- bezeichnet.

**Indazol** $C_7H_6N_2$, F. 146⁰, Kp. 270⁰, entsteht aus seiner Carbonsäure (S. 667), aus o-Hydrazinzimmtsäure, aus Chlorindazol (Darstellungsmethode), aus o-Diazotoluolchlorid mit Natronlauge (S. 665), sowie auch durch Diazotiren von o-Amidobenzaldehyd (B. **25**, 1754). $\beta$-**Oxyindazol** $C_6H_4\left\{^{N}_{CH}\right.>NOH$, F. 139⁰, starke Säure, aus o-Azidobenzaldoxim (S. 230) durch Kochen mit Natronlauge, wird durch Zink und Salzsäure zu Indazol reducirt (B. **35**, 1891), $\beta$-**Benzylindazol** $C_7H_5N_2.CH_2C_6H_5$, F. 73⁰, aus $\gamma$-Chlor-$\beta$-benzylindazol durch Reduction (B. **35**, 2318). Mit $NO_2Na$ gibt Indazol Nitrosoindazol $C_7H_5N_2.NO$, F. 74⁰.

Bz-3-**Methyl-** und -1,3-**Dimethylindazol**, F. 115⁰ und 134⁰, entstehen aus Xylidin- und Mesidindiazoniumsalzen mit Natronlauge (A. **305**, 308, 363). $\gamma$-**Methylindazol** $C_7H_6(CH_3)N_2$, F. 113⁰, Kp. 281⁰, aus o-Hydrazinacetophenon, gibt mit Acetylchlorid $\beta$-Acetyl-$\gamma$-methylindazol $C_7H_4(CH_3)N_2.COCH_3$, F. 72⁰ (B. **24**, 2380), mit Jodmethyl: $\beta,\gamma$-**Dimethylindazol** $C_7H_5(CH_3)N_2.CH_3$, F. 80⁰. $\beta$-**Phenylindazol** $C_7H_5N_2C_6H_5$, F. 84⁰, Kp. 345⁰, aus Nitrobenzylanilin (S. 665); entsteht auch aus Benzolazo-o-benzylalkohol $C_6H_4\left\{^{N:NC_6H_5}_{CH_2.OH}\right.$ durch Erhitzen: ähnlich gibt o-Azobenzylmethylaether: $(C_7H_5N_2)C_6H_4CH_2OCH_3$, o-Hydrazobenzaldehydacetal: $(C_7H_5N_2)C_6H_4CHO$ (C. 1904, I, 176). $\beta$-Phenylindazol wird durch $CrO_3$ zu Azobenzolcarbonsäure oxydirt; es liefert ein Jodmethylat, F. 188⁰ (B. **24**, 3058; **27**, 48). $\gamma$-**Phenylindazol**, F. 108⁰ oder 116⁰, entsteht aus o-Diazobenzophenon durch Reduction; bei Anwendung von Natriumsulfit entsteht dabei zunächst ein sauerstoffhaltiger Körper $C_{13}H_{10}N_2O$, F. 126⁰, welcher vielleicht ein $\beta$-**Oxy-$\gamma$-phenylindazol** ist und durch

weitere Reduction das Phenylindazol liefert (B. **29**, 1265). Bz-1-, 2-, 3- und 4-**Nitroindazol** $NO_2C_6H_3(CN_2H_2)$, F. 187⁰, 181⁰, 208⁰ und 203⁰, aus den Diazokörpern der Nitro-o-toluidine (s. oben). Von den 12 möglichen Bz-**Nitromethylindazolen** sind aus den Nitroxylidinen 11 dargestellt worden, ebenso verschieden **Dinitro-methyl-, Nitro-dimethyl-** und **Dinitro-dimethyl-indazole.** Durch Reduction dieser Nitroïndazole wurden Bz-**Amidoindazole** dargestellt (B. **37**, 2556).

γ-Azo-, Amido- und Diazoindazole: γ-Azoderivate der Indazole entstehen durch Einwirkung alkalischer Diazolösungen auf die Indazole; sie bilden sich daher auch neben den Indazolen bei der Zersetzung der o-methylirten Diazoniumsalze mit Alkali (s. S 665, Bldgsw. 5): **Indazol-γ-azobenzol** $C_7H_5N_2(N{:}NC_6H_5)$, orangegelbe Nadeln, F. 186⁰; **Indazol-γ-azotoluol,** F. 211⁰, aus o-Diazotoluol, **Dimethylindazol-γ-azomesitylen,** F. 258⁰, aus Diazomesidin. **Nitroindazol-γ-azonitromethylbenzol** s. B. **37**, 2579.

Durch Reduction werden diese Azoverbindungen in Aniline und γ-Amidoindazole gespalten: γ-**Amidoindazol** $C_7H_5N_2(NH_2)$, F. 154⁰: Bz-3-**Methyl-** und -1,3-**Dimethyl-γ-amidoindazol**, F. 191⁰ und 151⁰. — Mit salpetriger Säure liefern die Amidoindazole relativ beständige Diazohydrate: $C_7H_5N_2(N_2OH)$ etc., welche unter Abspaltung in noch beständigere, eigenthümliche innere Anhydride, sog. Indazoltriazolene (1) übergehen: **Indazoltriazolen,** *Diazoïndazol* $C_7H_5N_4$, gelbe Nadeln, F. 106⁰; letztere kuppeln mit Phenolen und Naphtolen sehr leicht zu Oxyazofarbstoffen; mit den Halogenwasserstoffsäuren geben sie γ-Halogenindazole. — Durch Oxydation der Amidoindazole mit Wasserstoffsuperoxyd entstehen unter intermediärer Ringspaltung Benzazimide (2) (s. d. und A. **305**, 289; B. **32**, 1773, 1797; **35**, 892):

(1) $C_6H_4\Big\langle{}^{C-N}_{N=\dot{N}\diagdown\ddot{N}}$ (?) $\xleftarrow{N_2O_3}$ $C_6H_4\Big\langle{}^{C(NH_2)}_{\dot{N}}\Big\rangle NH$ $\xrightarrow{H_2O_2}$ $C_6H_4\Big\langle{}^{CO-NH}_{N=\dot{N}}$.

γ-**Chlorindazol** $C_7H_5ClN_2$, F. 148⁰, aus Diazoïndazol (s. o.) mit Salzsäure, aus o-Hydrazinbenzoësäure beim Erhitzen mit $POCl_3$ unter Druck; das Cl-Atom ist sehr fest gebunden; durch Nitrosiren und Acetyliren entsteht β-Nitroso- und Acetylchlorindazol, F. 90⁰ und F. 67⁰, mit Jodmethyl und Alkali β-Methylchlorindazol, Kp. 269⁰. β-Benzyl-γ-chlorindazol, F. 47⁰; aus sym. Benzylhydrazin-o-benzoësäurelactazam mit $POCl_3$ (B. **34**, 795; **35**, 2315).

γ-**Indazolcarbonsäure** $C_7H_5N_2.COOH$, F. 259⁰ u. Z., entsteht aus o-Hydrazinphenylglyoxylsäure, die aus Isatinsäure (S. 330) gewonnen wird und somit den Uebergang von der Indol- zur Indazolgruppe bildet (B. **26**, 217); die Indazolcarbonsäure zerfällt beim Erhitzen in Indazol und $CO_2$. γ-**Indazolessigsäure** $C_7H_5N_2.CH_2CO_2H$, F. 169⁰ u. Z., entsteht durch gelinde Oxydation von o-Hydrazinzimmtsäure und gibt beim Erhitzen γ-Methylindazol und $CO_2$.

**α,γ-Dimethylisindazol** $C_6H_4\Big\langle{}^{C(CH_3)}_{N(CH_3)}\Big\rangle N$, F. 36⁰, wird durch Reduction von Nitroso-o-aethylamidoacetophenon erhalten; Iz-α-**Acetylisindazol** $C_7H_5N_2.COCH_3$, Iz-α,γ-**Acetylmethyl-** und **α,γ-Acetylphenylisindazol**, F. 130⁰ und 185⁰, entstehen nach Bildungsweise 2 (S. 666) aus o-Amido-benzaldoxim, -acetophenonoxim und -benzophenonoxim und werden durch Alkali wieder zu diesen Oximen aufgespalten (B. **29**, 1255). α-**Aethyl-γ-isindazolessigsäure** $C_7H_4N_2(C_2H_5)(CH_2.COOH)$, F. 132⁰, aus Nitroso-o-aethylamidozimmtsäure.

Hydroindazolderivate: β-**Phenyldihydroïndazol** $C_6H_4\Big\langle{}^{CH_2}_{NH}\Big\rangle NC_6H_5$, F. 138⁰, wird durch Reduction von Phenylindazol mit Na und Alkohol, Bz-**Nitro-**

**α-phenyldihydroindazol-γ-carbonsäure**, F. 235°, durch Reduction von Phenyl-nitroindazolcarbonsäure (A. **264**, 149) gewonnen.

Ferner entstehen wahrscheinlich als Benzo- und Naphtodihydropyrazole aufzufassende Producte durch Vereinigung von Chinonen mit Diazomethan: Aus Benzochinon und Diazomethan wird eine sehr beständige Substanz von wahrscheinlich folgender Formel: $N{\ll}{}^{CH}_{NH}{>}C_6H_4O_2{<}{}^{CH}_{NH}{\gg}N$ erhalten. α-Naphtochinon und Naphtazarin (S. 546) geben: $C_{10}H_6O_2\left\{{}^{CH}_{NH}{\gg}N\right.$ und $C_{10}H_4(OH)_2O_2\left\{{}^{CH}_{NH}{\gg}N\right.$; das Triacetylderivat des letzteren Körpers gibt durch Oxydation mit Salpetersäure *Pyrazol-4,5-dicarbonsäure* (S. 658). Aehnliche Producte erhält man auch aus Diazomethan mit Trinitrobenzol und Pikrinsäure (B. **32**, 2292; **33**, 627).

**Indazolon** oder *Benzopyrazolon* ist das innere Anhydrid oder Lactazam der o-Hydrazinbenzoësäure $C_6H_4{<}{}^{CO}_{NH}{>}NH$ (S. 269) (A. **213**, 333; vgl. J. pr. Ch. [2] **69**, 94.) **α-Phenylindazolon** $C_7H_5ON_2(C_6H_5)$, F. 209°, aus o-Aminobenzoylphenylhydrazid mit $N_2O_3$ (B. **32**, 782). **Nitro-Iz,β-phenylindazolon** aus Nitrophenylhydrazidobenzoëester (B. **30**, 1100).

Hierher gehören ferner die aus Cycloketon-β-carbonsäureestern, wie Ketopentamethylen- und Ketohexamethylen-2-carbonsäureester (S. 17, 392), Camphocarbonsäureester (S. 433), mit Phenylhydrazin entstehenden dicyclischen Pyrazolonderivate, wie:

$$\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH.CO\\ CH_2.CH_2.C{=}N\end{matrix}{>}NC_6H_5,\quad CH_2{<}\begin{matrix}CH_2.CH.CO\\ CH_2.C{=}N\end{matrix}{>}NC_6H_5,\quad C_8H_{14}{<}\begin{matrix}C.CO{-}\\ C.N(C_6H_5)\end{matrix}{>}NH;$$

ähnlich entsteht aus Campheroxalester mit Phenylhydrazin Phenylcamphopyrazolcarbonester (vgl. B. **32**, 1987; C. 1897 II, 123; A. **317**, 27).

Benzodipyrazolone sind das **Hexahydrobenzodipyrazolon** $NH{<}{}^{CO}_{N}{\gg}C_6H_4{\lll}{}^{CO}_{N}{>}NH$, F. 257°, aus Succinylbernsteinsäureester und Hydrazin, und **Dicarbobenzobis-n-phenylpyrazolon** $(COOH)_2C_6\left({}^{-CO}_{-NH}{>}NC_6H_5\right)_2$ aus Hydrochinontetracarbonsäureester und Phenylhydrazin (Am. Ch. J. **12**, 379).

## 3. Isoxazol- oder Furo[a]monazolgruppe: $\begin{matrix}\gamma CH{=}N\\ \beta CH{=}CH\alpha\end{matrix}{>}O$.

Isoxazol ist das dem Pyrazol oder Pyrro[a]monazol entsprechende Azol des Furfurans: *Furo*[a]*monazol*. Gemäss der ähnlichen Structur haben die Isoxazole ähnliche Bildungsweisen wie die Pyrazole: wie letztere aus den Hydrazonen von β-Diketoverbindungen, so entstehen 1. die Isoxazole aus den Monoximen von β-Diketonen und β-Ketonaldehyden oder Oxymethylenketonen durch Wasser-Abspaltung (Claisen, B. **24**, 3906):

$$\begin{matrix}C_6H_5.C{-}CH_2{-}CO.C_6H_5\\ \|\\ N{-}OH\end{matrix}\quad\longrightarrow\quad\begin{matrix}C_6H_5C{-}CH{=}C.C_6H_5\\ \|\qquad\quad |\\ N{-}{-}{-}O\end{matrix}$$

Benzoylacetophenonmonoxim — α,γ-Diphenylisoxazol.

2. Isoxazol und α-Phenylisoxazol entstehen aus Propiolaldehyd und Phenylpropiolaldehyd mit Hydroxylamin (B. **36**, 3665):

$$\begin{matrix} CHO \\ \dot{C}{\equiv}CH \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ \dot{O}H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH{:}N \\ \dot{C}H{:}CH \end{matrix}{>}O; \quad \begin{matrix} CH{=}NOH \\ \dot{C}\,CC_6H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH{=}N \\ CH{:}C(C_6H_5) \end{matrix}{>}O;$$

ebenso geben α-Acetylenketone mit Hydroxylamin α,γ-disubstituirte Isoxazole (C. **1904** I, **43**).

Ueber Bildung von Isoxazolen aus Nitroparaffinen durch Einwirkung von Alkali vgl. B. **24**, R. 767.

Eigenschaften: Die Isoxazole sind wie die Pyrazole schwache Basen. Während die α,γ-disubstituirten Isoxazole gegen Alkali sehr beständig sind, werden die Isoxazole mit freier α-Stellung durch alkohol. Alkali schon in der Kälte zu β-Ketonitrilen umgelagert:

$$\overline{N{:}CH.CH{:}CH.O} \rightarrow N{:}C{:}CH_2.CHO, \quad \overline{N{:}CH.CH{:}C(C_6H_5).O} \rightarrow N\,C.CH_2\,COC_6H_5$$

Isoxazol — Cyanacetaldehyd — α-Phenylisoxazol — Benzoylacetonitril;

Isoxazole mit besetzter α-, aber freier γ-Stellung werden beim Erwärmen mit alkohol. Kali in Carbonsäuren und Nitrile gespalten (B. **36**, 3672):

$$\overline{N{:}C(CH_3).CH{:}CH.O} \longrightarrow N\,CCH_3 + CH_3.COOH.$$

Ueber Ringspaltungen durch Reduction s. B. **24**, 3912.

**Isoxazol** $C_3H_3NO$, Kp. 95°, $D_{14}$ 1,0843, leicht bewegliche Flüssigkeit mit Pyridingeruch, gibt mit $PtCl_4$ und mit $CdCl_2$ krystallinische Verbindungen (B. **36**, 3665). α- und **γ-Methylisoxazol** $(CH_3)C_3H_2NO$, Kp. 123° und 118°, entstehen nebeneinander aus Oxymethylenaceton und $NH_2OH$; Ringspaltungen s. oben. **α,β,γ-Trimethylisoxazol**, F. 3,5°, Kp. 248°, aus Methylacetylacetonoxim, sowie aus Nitroaethan durch Alkali (J. ch. soc. **1891**, **410**). **α-Phenylisoxazol**, F. 23°, Kp. 247°, entsteht aus Phenylpropiolaldoxim mit kalter Natronlauge und wird durch Natriumaethylatlösung zu Phenacylcyanid umgelagert; es entsteht ferner neben dem isomeren **γ-Phenylisoxazol** aus Oxymethylenacetophenon mit $NH_2OH$ (B. **36**, 3673). **α,γ-Phenylmethylisoxazol**, F. 68°, $Kp._{19}$ 125°, aus Benzoylaceton oder Phenylacetylacetylen (C. **1904** I, **43**; daselbst **Homologe**) giebt beim Erhitzen mit alkohol. $NH_3$ 3,5-Phenylmethylpyrazol (S. 652).

**β-Nitroisoxazol** $(NO_2)C_3H_2NO$, F. 46—47°, aus Nitromalondialdehyd (Bd. I) mit 1 Mol. Hydroxylamin ist sehr leicht spaltbar (C. **1903** I, 958). **γ-Phenyl-β-nitroisoxazol** $(C_6H_5)(NO_2)C_3H_2NO$, F. 116°, entsteht aus Zimmtaldehyd mit nitrosen Gasen, wird durch alkohol. Kali gespalten unter Bildung von Nitroessigester, giebt durch Reduction mit Al-amalgam **γ-Phenyl-β-aminoisoxazol**, $Kp._{12}$ 179° (A. **328**, 245). **γ-Nitro-α,γ-diphenyl-β-nitroisoxazol**, F. 199°, aus Benzalacetophenon mit $N_2O_3$ etc. (A. **328**, 224).

Isoxazolcarbonsäuren: Ihre Ester entstehen aus den Oximen von Ketonoxalestern:

$$(CH_3)CO.CH_2.C(COOR){:}N.OH \longrightarrow \overline{(CH_3)C{:}CH.C(COOR){:}N.O}$$

Acetonoxalesteroxim — β-γ-Isoxazolcarbonsäureester.

Die freien Säuren können nicht in $CO_2$ und Isoxazole gespalten werden, sondern zersetzen sich vollkommen beim Erhitzen (B. **24**, 3908).

Bisisoxazole entstehen aus Oxalyldiketonen mit Hydroxylamin:

$$CH_3.CO.CH_2.CO.CO.CH_2.CO.CH_3 \rightarrow \overline{O\,N{:}C(CH_3).CH{:}C}-\overline{C{:}CH\,C(CH_3){:}N\,O}$$

Oyalyldiaceton — Bis-γ-methylisoxazol.

Als Zwischenproduct tritt dabei Acetonyl-$\gamma$-methylisoxazolylketon auf, das auch durch Condensation von $\gamma$-Methylisoxazol-$\alpha$-carbonsäureester mit Aceton gewonnen wird (B. **24**, 3910).

**Isoxazolone:** Ketoderivate des hypothetischen Dihydroisoxazols oder Isoxazolins sind die Isoxazolone, welche den Pyrazolonen oder Lactazamen entsprechen und daher auch als *Lactazone* oder *Lactoxime* aufgefasst werden können; sie entstehen aus den Oximen der $\beta$-Ketonsäureester durch Alkoholabspaltung (B. **24**, 140; **30**, 1159; A. **296**, 33):

$$HO.N{=}C(CH_3).CH_2{-}COOR \longrightarrow \overline{O.N{=}C(CH_3){-}CH_2{-}CO}$$

Als Oxime von Isoxazolonderivaten werden auch eine Reihe von Körpern betrachtet, welche aus Glyoxal, Methylglyoxal, Phenylglyoxal u. a. (bez. deren Oximen) bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat erhalten wurden (vgl. B. **30**, 1287).

Aehnlich wie für die Pyrazolone (S. 659) können für die Isoxazolone verschiedene Formulirungen in Betracht kommen:

$$\text{I. } \begin{matrix} CH_2{-}CO \\ CH{=}{=}N \end{matrix}{>}O \quad \text{II. } \begin{matrix} CH{-}CO \\ CH{-}NH \end{matrix}{>}O \quad \text{III. } \begin{matrix} CH{=}C(OH) \\ CH{-}{-}{=}N \end{matrix}{>}O.$$

Die Isoxazolone haben ausgesprochen sauren Character; sie zersetzen Erdalkalicarbonate in der Kälte und bilden Salze nicht nur mit Metallen, sondern auch mit Ammoniak und primären Aminen. Die Zusammensetzung dieser Salze ist wechselnd (s. u.). Die Silbersalze geben mit Jodalkylen Aether; der Phenylisoxazolonmethylaether gibt bei der Destillation mit Kali Methylamin, die Methylgruppe scheint daher am Stickstoff zu stehen und der Körper sich von Formel II abzuleiten (A. **296**, 37).

**$\gamma$-Methyl-$\alpha$-isoxazolon** $C_4H_5NO_2$, F. 170°, aus Acetessigesteroxim. Ba-Salz $(C_8H_7O_3N_2)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$; Ammoniaksalz $(C_8H_7O_3N_2)NH_4$, Methylester $(C_8H_7O_3N_2)CH_3$ (A. **296**, 46). Durch Condensation von Acetessigesteroxim bei Gegenwart von Diazobenzolsalzen entsteht das Phenylhydrazon des $\gamma$-Methyl-$\beta$-ketoisoxazolons $(C_4H_3NO_2){:}NNHC_6H_5$, F. 192°. Durch Condensation von Acetessigesteroxim bei Gegenwart von Ketonen oder Aldehyden entstehen Verbindungen wie: **Isopropyliden- und Benzylidenmethylisoxazolon** $(C_4H_3NO_2){:}C(CH_3)_2$, F. 121°, und $(C_4H_3NO_2){:}CHC_6H_5$, F. 141° (B. **30**, 1337). **Isonitrosomethylisoxazolon** vgl. B. **28**, 2093; **30**, 1342.

**$\gamma$-Phenyl-$\alpha$-isoxazolon** $C_9H_7NO_2$, F. 152°; Ag-Salz $C_9H_6NO_2Ag$, Anilinsalz $C_9H_7NO_2.NH_2C_6H_5$, F. 111°; Methylester $C_9H_6NO_2.CH_3$, F. 78°. Durch Einwirkung von Brnzoylchlorid und Alkali werden 2 alkaliunlösliche Benzoylester des Phenylisoxazolons, F. 161° und 115°, erhalten (B. **30**, 1614). **$\beta$,$\gamma$-Dimethylisoxazolon**, F. 124°, **$\gamma$,$\beta$ Methylaethylisoxazolon**, F. 50° (A. **296**, 56), **$\gamma$,$\beta$-Methylbenzylisoxazolon**, F. 106° (B. **30**, 1161. **$\gamma$-Phenyl-$\alpha$-imidoisoxazolin** $\overline{O{-}N{=}C(C_6H_5){-}CH{-}C}{:}(NH)$, F. 111°, entsteht aus Cyanacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.CN$ oder Benzoacetodinitril und Hydroxylamin (B. **27**, 1095; J. pr. Ch. [2] **47**, 124). **$\gamma$-Phenyl-$\alpha$-benzoyl-$\beta$-isoxazolon** $\overline{O.N{:}C(C_6H_5).CO.CH}.COC_6H_5$, F. 175°, entsteht aus Benzoylformoïn (S. 513) und Hydroxylamin (B. **25**, 3468; vgl. B. **30**, 1290).

**$\alpha$-Isoxazolon-$\beta$-carbonsäureester** $\overline{O.N{:}CH.CH(CO_2C_2H_5)CO}$ entsteht aus Aethoxymethylenmalonsäureester sowie aus Dicarboxyglutaconsäureester

mit Hydroxylamin und liefert beim Erhitzen seines Silbersalzes mit Jodmethyl unter Verschiebung eines H-Atoms und der doppelten Bindung ein N-Methylderivat $\dot{O}.N(CH_3).CH:C(CO_2C_2H_5)\dot{C}O$ (A. **297**, 81; B. **30**,1480).

### 4. Indoxazen- oder Benzisoxazolgruppe.

Benzisoxazole oder Indoxazene entstehen aus den Oximen von o-Halogen- oder o-Nitrobenzophenon mit Alkali und aus o-Amidobenzophenon mit salpetriger Säure (S. 462 und B. **25**, 1498; **26**, 1657) (vgl. Bildungsweise 3 der Isindazole S. 666):

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}C(C_6H_5){=}NOH\\NO_2\end{matrix}\right. + KOH = C_6H_4\left<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\O\end{matrix}\right>N + KNO_2 + H_2O.$$

Das einfachste Indoxazen, welches sich aus o-Brom- oder o-Nitrobenzaldoxim bilden sollte, scheint nicht beständig zu sein, sondern sich sofort in Salicylnitril umzulagern (vgl. Isoxazole S. 669) (B. **26**, 1253). Als ein isomeres Benzisoxazol kann das Anthranil (S. 263) aufgefasst werden entsprechend den Formeln $C_6H_4\left<\begin{matrix}CH\\\dot{N}\end{matrix}\right>O$ oder $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\N\end{matrix}\right>O$.

**Phenylindoxazen** $C_{13}H_9NO_2$, F. 84°, Kp. 331—336°, liefert mit rauchender Salpetersäure ein Dinitroderivat. Durch Reduction mit Na und Alkohol wird es gespalten zu o-Phenobenzylamin $C_6H_4\left<\begin{matrix}CH(C_6H_5)NH_2\\OH\end{matrix}\right.$, mit HJ und Phosphor zu o-Benzoylphenol (B. **28**, R. 604; **29**, R. 350). Weitere Indoxazenderivate s. B. **27**, 1452; **28**, 1872, R. 290.

Ueber **Camphoisoxazol** $C_8H_{14}\left<\begin{matrix}C{-}CH\\\ddot{C}{-}O\end{matrix}\right>N$ vgl. C. 1897 II, 123.

Die folgenden Gruppen der b-Monazole des Pyrrols, Thiophens und Furfurans; die Glyoxaline, Thiazole und Oxazole, können auch als cyclische Amidin-, Imidoaether- und Thioimidoaether von Carbonsäuren aufgefasst werden, eine Beziehung, die sich in den Bildungsweisen dieser Körperklassen zu erkennen gibt.

### 5. Glyoxaline, Imidazole oder Pyrro[b]monazole: $\begin{matrix}CH{=}CH\\\dot{N}{=}{-}CH\end{matrix}>NH$.

Das Glyoxalin oder Imidazol ist metamer mit dem Pyrazol; es kann wie dieses als Ring-azosubstitutionsproduct des Pyrrols aufgefasst und demgemäss als *Pyrro*[b]*monazol* bezeichnet werden. Andrerseits kann man die Glyoxaline, ebenso wie die ringhomologen Pyrimidine (s. d.), als cyclische Amidine auffassen.

Geschichte: Entdeckt wurde das Glyoxalin von Debus 1856 als Einwirkungsproduct von $NH_3$ auf Glyoxal, eine Reaction, die Radziszewski 1882 aufklärte und auf andere Diketone ausdehnte. Die von Wallach 1876 aus Dialkyloximidchloriden dargestellten eigenthümlichen Basen, *Oxaline*, erwiesen sich später ebenfalls als Glyoxaline. 1882 stellte Japp besonders auf Grund der Erkenntniss der Beziehungen zwischen Lophinen und Glyoxalinen,

die heute allgemein angenommene Constitutionsformel für Glyoxalin auf, die durch neuere Synthesen von Wohl und Markwaldt und von Bamberger bestätigt wurde.

Glyoxaline bilden sich 1. durch Condensation von Glyoxal und anderen o-Diketoverbindungen mit $NH_3$ und Aldehyden (B. **15**, 2706):

$$\begin{matrix} R.CO \\ | \\ R'.CO \end{matrix} + 2NH_3 + HOC.R'' = \begin{matrix} R.C_N \\ \| \\ R'.C_NH \end{matrix} \!\!>\!\! C.R'' + 3H_2O.$$

Bei der Einwirkung von $NH_3$ auf Glyoxal allein bildet sich schon Glyoxalin, was auf theilweiser Spaltung des Glyoxals in Formaldehyd und Ameisensäure beruht.

Verwandt mit dieser Reaction ist auch die Bildung von Glyoxalinen aus 1,2-Diketonen und Aminen der Formel $RCH_2.NH_2$; aus Benzil mit Benzylamin entsteht *Triphenyl*-n-*benzylglyoxalin*, mit Aethylamin *Diphenyl*-μ-*methyl*-n-*aethylglyoxalin* (B. **28**, R. 302).

2. Aus Carbonsäureamidinen mit α-Halogenketonen oder α-Ketonalkoholen (B. **34**, 637; **29**, R. 673); vgl. die Bildungsweisen der Oxazole und Thiazole (S. 679, 682):

$$C_6H_5C\!\!<\!\!\begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} COC_6H_5 \\ CH_2Br \end{matrix} = C_6H_5C\!\!<\!\!\begin{matrix} N\text{——}CC_6H_5 \\ NH_CH \end{matrix}.$$

Analog entstehen aus Acetalyl- und Acetonylthioharnstoffen und ähnlichen Körpern durch innere Condensation Mercaptane von Glyoxalinen, die durch Oxydation unter Abspaltung von $SO_4H_2$ Glyoxaline liefern (B. **22**, 1353; **25**, 2351; **26**, 2204; **31**, 1220):

$$\begin{matrix} HC(OR)_2 & HN \\ | & \\ CH_2 & \text{—}NH \end{matrix} \!\!>\!\! C{:}SH \longrightarrow \begin{matrix} CH\text{——}N \\ \| \\ CH_NH \end{matrix} \!\!>\!\! C.SH \longrightarrow \begin{matrix} CH\text{——}N \\ \| \\ CH_NH \end{matrix} \!\!>\!\! CH.$$

3. Aus Alkylimidchloriden der Oxalsäure entstehen in eigenthümlicher Reaction Chlorsubstitutionsproducte von Glyoxalinen, die durch Reduction Glyoxaline geben (A. **214**, 278):

$$\text{Dimethyl-oximidchlorid} \begin{matrix} CCl{=}NCH_3 \\ | \\ CCl{=}NCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{-HCl} \begin{matrix} CCl_N\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH \end{matrix} \\ \| \\ CH_N \end{matrix} \text{ β-Chlor-n-methyl-glyoxalin.}$$

4. Hydrobenzamid (S. 225) und ähnlich zusammengesetzte aromatische Aminderivate lagern sich beim Erhitzen in Triaryldihydroglyoxaline um, die leicht unter Abspaltung von 2H Triarylglyoxaline liefern:

$$\underset{\text{Hydrobenzamid}}{\begin{matrix} C_6H_5\,CH{=}N \\ C_6H_5.CH{=}N \end{matrix} \!\!>\!\! CHC_6H_5} \rightarrow \underset{\text{Amarin}}{\begin{matrix} C_6H_5\,CH_NH \\ | \\ C_6H_5.CH\text{—}N \end{matrix} \!\!>\!\! CC_6H_5} \rightarrow \underset{\text{Lophin.}}{\begin{matrix} C_6H_5.C_CH \\ \| \\ C_6H_5.C\text{——}N \end{matrix} \!\!>\!\! C.C_6H_5}$$

5. Theoretisch wichtig ist die Bildungsweise der Glyoxalindicarbonsäure aus Benzoglyoxalin oder Benzimidazol (S. 677) durch Oxydation mit $MnO_4K$ (A. **273**, 339):

$$\begin{matrix} CH{=}CH_C\text{——}N \\ | \qquad\quad \| \\ CH{=}CH_C_NH \end{matrix} \!\!>\!\! CH \longrightarrow \begin{matrix} COOH.C\text{——}N \\ \| \\ COOH.C_NH \end{matrix} \!\!>\!\! CH.$$

6. Einige Imidazole sind aus den entsprechenden Oxazolen (S. 680) durch Erhitzen mit Ammoniak gewonnen worden (B. **29**, 2098).

Eigenschaften: Die Glyoxaline sind stärker basisch als die isomeren Pyrazole; der Imidwasserstoff kann durch Metalle, vorzüglich Silber, sowie mittelst Jodalkyl durch Alkylreste ersetzt werden; die tertiären Basen addiren

energisch Halogenalkyle, und zwar an das noch nicht alkylirte N-Atom; denn diese Halogenalkylate werden durch Kochen mit Kalilauge unter Bildung zweier primärer Amine gespalten, z. B.: $\frac{CH.N(CH_3)}{\overset{..}{C}H.N(C_5H_{11}Br)} \!>\! CH \rightarrow \frac{NH_2CH_3}{NH_2C_5H_{11}}$ (B. **35**, 2457). Beim Erhitzen lagern sich n-Alkylglyoxaline um, indem der Alkylrest an das zwischen den beiden N-Gliedern befindliche (μ) C-Atom wandert. Acidylgruppen sind nur schwierig einzuführen und werden leicht abgespalten; Benzoylchlorid und Natronlauge bewirken beim Glyoxalin und den einfacheren Glyoxalinen mit freier Imidgruppe (B. **34**, 932; **35**, 2448) eigenthümlicher Weise schon bei $0^0$ Spaltung in Carbonsäuren und Dibenzoyldiamine:

$$\frac{CH{-}N}{\overset{||}{CH{-}NH}} \!>\! CH + 2C_6H_5.COCl + 2NaOH = \frac{CH{-}NH.COC_6H_5}{\overset{||}{CH{-}NH.COC_6H_5}} + 2NaCl + HCO_2H$$

Glyoxalin — Dibenzoyldiamidoaethylen.

Gegen Reductionsmittel sind die Glyoxaline sehr beständig, auch durch Chromsäure werden sie nur schwierig angegriffen (vgl. B. **35**, 2448), energischer wirkt $MnO_4K$; Wasserstoffsuperoxyd bildet Oxamide. Mit aromatischen Diazokörpern kuppeln die Glyoxaline mit freier Imidgruppe (B. **37**, 699). Aehnlich verhalten sich die Purinbasen (Bd. I), welche einen condensirten Glyoxalinring $\frac{CH{:}N.C{-}NH}{\dot{N}{:}CH.\overset{..}{C}{-}N} \!>\! CH$ enthalten. Ein Abkömmling des n-Methylglyoxalins ist sehr wahrscheinlich das Alkaloïd Pilocarpin (s. d.).

Die Stellung der Substituenten im Glyoxalin wird folgendermaassen bezeichnet: $\frac{(\alpha)\ HC{-}N}{(\beta)\ \overset{||}{HC}{-}NH(n)} \!>\! CH\ (\mu)$; die μ-Alkylderivate benennt man auch, da sie hauptsächlich aus Glyoxal mit $NH_3$ und Aldehyden gewonnen werden, je nach dem zur Synthese angewandten Aldehyd als *Glyoxalaethylin*, *Glyoxalpropylin* u. s. w.

**Glyoxalin, Imidazol** $C_3H_4N_2$, F. $90^0$, Kp. $263^0$, entsteht neben *Glycosin* (wahrscheinlich **Bisglyoxalin** $\frac{CH{-}NH}{\overset{..}{C}H{-}N} \!>\! C.C \!<\! \frac{NH{-}CH}{N{-}\overset{..}{C}H}$ vgl. B. **20**. R. 431) aus Glyoxal und $NH_3$, besser unter Zusatz von Formaldehyd (A. **277**, 336), ferner aus Imidazolyl-μ-mercaptan, sowie aus seiner Dicarbonsäure (s. o.), ist löslich in Alkohol, Aether und Wasser; die mit Alkali versetzten Lösungen phosphoresciren an der Luft (vgl. Lophin). Es bildet Salze mit allen Säuren ausser Kohlensäure; Silbernitrat fällt *Glyoxalinsilber* $C_3H_3N_2Ag$, Jodmethyl bildet n-**Methylglyoxalin** $C_3H_3N_2CH_3$, F. $-6^0$, Kp. $199^0$, D. 1,0363, welches auch aus Dimethyloximidchlorid nach Bildungsweise 3. (S. 672) entsteht. n-**Phenylglyoxalin** $C_3H_3N_2.C_6H_5$, F. $13^0$, Kp. $276^0$, entsteht aus seinem Mercaptan nach Bildungsweise 2. (S. 672).

μ-**Methylglyoxalin**, *Glyoxalaethylin*, *Paraglyoxalmethylin* $C_3H_3(CH_3)N_2$, F. $137^0$, Kp. $267^0$, wird durch Umlagerung von n-Methylglyoxalin (s. o.) oder aus Glyoxal, Aethylaldehyd und $NH_3$ gewonnen; mit Jodaethyl bildet es μ-**Methyl-n-aethylglyoxalin** $C_3H_2(CH_3)N_2.C_2H_5$, Kp. $213^0$, das auch aus Diaethyloximidchlorid entsteht und dem *Atropin* (s. d.) ähnliche physiologische Wirkungen zeigt. μ-**Aethylglyoxalin**, *Glyoxalpropylin* $C_3H_3(C_2H_5)N_2$, F. $80^0$, Kp. $268^0$.

α-**Methylglyoxalin** $C_3H_3(CH_3)N_2$, Kp. $263^0$, aus seinem Mercaptan nach Bildungsweise 2. (S. 672) (B. **26**, 2204). α,β,μ-**Trimethylglyoxalin**

$C_3(CH_3)_3N_2H$, F. 183°, Kp. 271°, aus Diacetyl, $NH_3$ und Aldehyd. **α-Phenylglyoxalin**, F. 129°, aus Phenylglyoxal, $NH_3$ und Formaldehyd; mit $NH_3$ allein gibt Phenylglyoxal *α,μ*-Phenylbenzoylglyoxalin, F. 193° (B. **35**, 4132). **α,μ-Diphenylglyoxalin**, F. 193°, aus Benzamidin und Phenacylbromid (B. **34**, 639). **α,β-Diphenylglyoxalin**, F. 227° aus Benzil, Formaldehyd und $NH_3$ neben Benzilam (S. 680), Benzilimid und Imabenzil (B. **35**, 4136). **β,μ-Diphenylglyoxalin** $C_3H(C_6H_5)_2N_2H$, F. 162°, entsteht aus *β,μ*-Diphenyloxazol (S. 680) durch Erhitzen mit alkohol. Ammoniak auf 300°; ferner durch Condensation von Phenyl-α-amidoacetonitril und Benzaldehyd mittelst HCl (vgl. Bildungsweise 3 der Oxazole S. 679) (B. **29**, 2103):

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH_NH_2 \\ \quad\dot{C}N \end{array} + HOC_C_6H_5 \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5C_NH \\ \quad\ddot{C}H_N \end{array}\!\!>C.C_6H_5.$$

**α,β,μ-Triphenylglyoxalin, Lophin**, F. 275°, entsteht 1. aus Benzil, Benzaldehyd und $NH_3$, 2. aus Hydrobenzamid durch Erhitzen (B. **35**, 4140) oder aus Amarin durch Oxydation, 3. aus Triphenylkyanidin oder Triphenyltricyan (s. d.) durch Reduction unter $NH_3$-Abspaltung, 4. aus Benzamidin und Benzoïn (B. **29**, R. 673). Das Lophin (von λόφος, Federbusch, in Bezug auf seine büschelige Krystallform) besitzt in hohem Maasse die Eigenschaft, beim Schütteln mit alkoholischer Kalilauge zu phosphoresciren; es spaltet sich dabei in $NH_3$ und Benzoësäure.

Halogenderivate der Glyoxaline bilden sich durch Substitution, ferner aus Dialkyloximidchloriden durch HCl-Abspaltung (S. 672): **Tribromglyoxalin** $C_3Br_3N_2H$, F. 214°, aus Glyoxalin und Brom; **Chlor-n-methylglyoxalin** $C_3H_2ClN_2.CH_3$, Kp. 205°, und **Chlor-n,μ-dimethylglyoxalin** $C_3HCl(CH_3)N_2.CH_3$, Kp. 218°, aus Dimethyl- und Diaethyloximidchlorid.

Sulfhydroderivate entstehen aus Acetalyl- oder Acetonylthioharnstoffen und ähnlichen Körpern durch Condensation (S. 672): **μ-Imidazolylmercaptan** $C_3H_3(SH)N_2$, F. 222° u. Z., gibt mit Jodmethyl **Imidazolyl-μ-methylsulfid** $C_3H_3(SCH_3)N_2$, F. 139° (B. **25**, 2359). **α,β-Diphenylglyoxalin-μ-mercaptan** $C_3(C_6H_5)_2HN_2(SH)$ entsteht aus Benzoïn mit Thioharnstoff (A. **284**, 8; vgl. B. **31**, 1220).

**α,β-Glyoxalindicarbonsäure** $C_3H_2(COOH)_2N_2$ aus Dioxyweinsäure, $NH_3$ und Formaldehyd (A. ch. ph. [6] **24**, 525) und durch Oxydation von Benzoglyoxalin gewonnen (A. **273**, 339), zerfällt beim Erhitzen glatt in $CO_2$ und Glyoxalin.

**Hydroglyoxaline:** Glyoxaline können nicht zu Hydroderivaten reducirt werden. Dihydroglyoxaline oder Glyoxalidine entstehen 1. aus Acidylderivaten des Aethylendiamins und seiner Homologen:

$$\begin{array}{l} CH_2_NH.COC_6H_5 \\ \dot{C}H_2_NH.COC_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\ _N \\ \dot{C}H_2_NH \end{array}\!\!>C.C_6H_5(+ C_6H_5COOH).$$

2. Dihydroglyoxaline sind wahrscheinlich auch die aus Allylacetamid und Allylbenzamid mit Chlorhydraten aromatischer Basen entstehenden Substanzen (B. **28**, 1665):

$$C_6H_5C\begin{cases} NH_CH_2 \\ \quad\ \ | \\ O\quad CH{:}CH_2 \end{cases} + NH_2C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5C\begin{cases} N\ _\ _\ CH_2 \\ \quad\quad\quad\ | \\ N(C_6H_5)_CH.CH_3 \end{cases}$$

Allylbenzamid — α-Methyl-μ,n-diphenylglyoxalidin.

**μ-Methylglyoxalidin**, *Lysidin* $C_4H_8N_2 = \begin{array}{l} CH_2_N \\ \dot{C}H_2_NH \end{array}\!\!>C.CH_3$, F. 105°, Kp. 195—198°, entsteht durch Erhitzen von Aethylendiaminchlorhydrat mit

Natriumacetat: es bildet ein sehr *leicht lösliches Harnsäuresalz* (B. **27**, 2952). Aehnlich verhalten sich die homologen Glyoxalidine wie **μ-Aethyl-**, **μ-Propylglyoxalidin**, **μ,β-Dimethyl-** und **μ,β-Methylaethylglyoxalidin** (B. **28**, 1173, 1176). Durch Benzoylchlorid und Alkali wird das Methylglyoxalidin zu Acetdibenzoylaethylendiamin aufgespalten (B. **28**, 3068).

**μ-Phenylglyoxalidin,** *Aethylenbenzamidin* $C_3H_5(C_6H_5)N_2$, F. 101°, entsteht auch aus Aethylendiamin und Thiobenzamid (B. **25**, 2135).

**α,β,μ-Triphenyldihydroglyoxalin, Amarin** $C_{21}H_{18}N_2$, F. 113°, entsteht durch Umlagerung von Hydrobenzamid. Mit Halogenalkylen liefert es Dialkylamaroniumchloride, welche durch Alkalien zu Diphenylaethylendiaminderivaten aufgespalten werden, deren Chlorhydrate beim Erhitzen die Amaroniumbasen regenerieren:

$$\begin{matrix}C_6H_5CH-N\\C_6H_5\dot{C}H-NH\end{matrix}\!\!>CC_6H_5 \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5CH-N(C_7H_7Cl)\\C_6H_5\dot{C}H-N(C_7H_7)\end{matrix}\!\!>CC_6H_5 \begin{matrix}\leftarrow C_6H_5CH-NHC_7H_7\\ \rightarrow C_6H_5\dot{C}H-N(C_7H_7)COC_6H_5\end{matrix};$$

ähnlich verläuft die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amarin. Beim Erhitzen von Amarinchlorhydrat auf 340° wird es in ein isomeres **Isoamarin**, F. 198°, umgewandelt, welches auch synthetisch aus rac.-Dibenzoyldiphenylaethylendiamin (S. **500**) entsteht, zum Amarin im Verhältnis der Traubensäure zur Mesoweinsäure steht und in optische aktive Componenten gespalten worden ist (C. 1900 I, 201, 1224). Durch Oxydation bildet das Amarin: Lophin (S. 674). Analog zusammengesetzt ist das **Furfurin** oder Trifuryldihydroglyoxalin (S. 606).

**Bisglyoxalidin** $(C_3H_5N_2)_2$, F. 290—300°, ist das Condensationsproduct von Rubeanwasserstoff mit Aethylendiamin (B. **24**, 1846):

$$NH_2.CS-CS.NH_2 + 2NH_2.CH_2.CH_2.NH_2 \rightarrow \overline{NH-CH_2-CH_2-N=C}-\overline{C=N-CH_2-CH_2-NH}.$$

Tetrahydroglyoxalidine, wie **Triphenyltetrahydroglyoxalin**, F. 137°, wurden aus Aethylendianilin mit Aldehyden erhalten (B. **20**, 732):

$$\begin{matrix}CH_2-NHC_6H_5\\ \dot{C}H_2-NHC_6H_5\end{matrix} + CHO.C_6H_5 = \begin{matrix}CH_2-N(C_6H_5)\\ \dot{C}H_2-N(C_6H_5)\end{matrix}\!\!>CH(C_6H_5).$$

Zu den Keto-, Thio- und Imidosubstitutionsproducten von Hydroglyoxalinen gehören eine Reihe cyclischer Harnstoff-, Thioharnstoff- und Guanidinderivate, die grösstenteils schon bei den Fettkörpern beschrieben worden sind:

1. Ketoglyoxalidine, Imidazolone oder Ureïne entstehen aus α-Ureïdoketoverbindungen durch innere Condensation: **Imidazolon** $\begin{matrix}CH-NH\\ \dot{C}H-NH\end{matrix}\!\!>CO$, F. 105°, entsteht aus Acetalylharnstoff (vgl. S. 672); verschiedene Ureïne wurden aus Benzoïn und Benzil mit Harnstoffen erhalten (vgl. B. **25**, 2357; **27**, 1083, 1144, 2203; Gaz. chim. Ital. **19**, 573). Aus Acetylendicarbonsäureester mit 2 Mol. Benzamidin entsteht das sog. **Glyoxalinroth** $\begin{matrix}C_6H_5C=N\\ \dot{N}H.CO\end{matrix}\!\!>C:C\!\!<\!\begin{matrix}N=CC_6H_5\\ CO.\dot{N}H\end{matrix}$, rubinrothe Krystalle (C. 1900 II, 92).

2. Keto- und Thiotetrahydroglyoxaline sind die cyclischen Alkylenharnstoffe und -thioharnstoffe, wie *Aethylenharnstoff* und *-thioharnstoff* u. a. (Bd. I).

3. Diketo- und Imidoketotetrahydroglyoxaline sind die Hydantoïne und Glycocyamidine, wie *Hydantoïn*, *Kreatinin* u. a. (Bd. I).

Erwähnt sei an dieser Stelle die Umlagerung gewisser Hydantoïne in Pseudohydantoïne (S. 681) durch Digestion mit alkohol. Kali (B. **22**, 685): $C_6H_5CH<\begin{matrix}CO-NH\\ \vert \\ NH-CO\end{matrix} \rightarrow C_6H_5CH<\begin{matrix}CO-NH\\ \vert \\ O-C{:}NH\end{matrix}$. Bemerkenswerth ist hier ferner das sog. **Vinylidenoxanilid** $\begin{matrix}CO-N(C_6H_5)\\ \vert \\ CO-N(C_6H_5)\end{matrix}>C{:}CH_2$, F. 209°, und dessen Homologe, welche durch Condensation von Oxanilid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bez. den homologen Säuren entstehen (B. **33**, 613).

4. Triketo- und Imidodiketotetrahydroglyoxaline sind: *Oxalylharnstoff* oder *Parabansäure* (Bd. I) und das *Oxalylguanidin* (B. **26**, 2552).

## 6. Benzoglyoxaline oder Benzimidazole.

Die Benzimidazole, auch cyclische Amidine, Anhydrobasen und Aldehydine genannt, enthalten den Glyoxalin- oder Imidazolring in Vereinigung mit einem Benzolring:

$$\begin{matrix}CH{=}CH-C-N\\ \vert \qquad\qquad \Vert \\ CH{=}CH-C-NH\end{matrix}>CH.$$

Ihre nahen Beziehungen zum Glyoxalin erhellen besonders daraus, dass Benzimidazol durch Oxydation in Glyoxalindicarbonsäure übergeführt wird (S. 674).

Bildungsweisen: 1. Durch Condensation von o-Phenylendiaminen mit Carbonsäuren, bez. deren Anhydriden, Chloriden oder Amiden, unter Austritt von $H_2O$ (Ladenburg, B. **8**, 677; **11**, 826), als Zwischenproducte entstehen dabei Acidylverbindungen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + CH_3COOH \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NH.CO.CH_3\\NH_2\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.CH_3$$

o-Phenylendiamin — Acetyl-o-phenylendiamin — μ-Methylbenzimidazol.

Auch Diacidyl-o-phenylendiamine geben Benzimidazole (B. **23**, 1876; **25**, 1992); wie einbasische reagiren auch die Anhydride zweibasischer Carbonsäuren, z. B. entsteht aus Bernsteinsäureanhydrid und o-Phenylendiamin *Benzimidazol-μ-propionsäure* (B. **27**, 2773). Wie die o-Phenylendiamine reagiren auch o-Naphtylendiamine u. a. K.

2. Ferner entstehen Benzimidazole durch Reduction acidylirter o-Nitraniline, wobei sich ebenfalls als Zwischenproducte acidylirte o-Phenylendiamine bilden (Hobrecker, B. **5**, 920):

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\ CO.CH_3\\NO_2\end{matrix} \dashrightarrow \left[C_6H_6<\begin{matrix}NH.CO.CH_3\\NH_2\end{matrix}\right] \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.CH_3.$$

3. N-alkylirte Benzimidazole entstehen bei Einwirkung von *Aldehyden* auf o-Diamine (*Aldehydine* von Ladenburg, B. **11**, 590). Das wahrscheinlich zunächst auftretende Dialkyliden-o-diamin lagert sich dabei sogleich in das n-alkylirte Imidazol um (B. **20**, 1585); als Nebenproduct bildet sich das nicht alkylirte Imidazol aus der Monalkylidenverbindung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}N{:}CHCH_3\\N{:}CHCH_3\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}N\ --\\N\ (C_2H_5)\end{matrix}>CCH_3;\ C_6H_4<\begin{matrix}N{:}CHCH_3\\NH_2\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}>CCH_3.$$

Auch monalkylirte o-Diamine liefern Benzimidazole (B. **25**, 2826). Ueber Einwirkung von Formaldehyd auf o-Phenylendiamin s. B. **32**, 245.

Eigenschaften: Die Benzimidazole verhalten sich den Glyoxalinen sehr ähnlich (S. 672); indessen treten die basischen Eigenschaften hinter den salzbildenden der Imidgruppe einigermassen zurück: die Benzimidazole sind meist schon in wässrigen Alkalien löslich. Alkylreste können leicht, Säurereste schwieriger in die Imidgruppe eingeführt werden; die n-alkylirten Imidazole addiren noch Jodalkyl Die Jodalkylate werden durch Alkali unter Atomwanderung in n,n-Dialkylbenzimidazolinole umgewandelt; letztere werden durch Kochen mit Natronlauge in o-Phenylendialkylamine und Ameisensäure gespalten, können andererseits aus diesen Componenten durch Erhitzen wieder synthetisirt werden:

$$C_6H_4<^{N(CH_3)}_{N(CH_3)J}>CH \rightarrow C_6H_4<^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}>C<^{H}_{OH} \rightleftarrows C_6H_4<^{NHCH_3}_{NHCH_3} + HCOOH.$$

Diese Spaltung wird durch Nitrogruppen im Benzolkern erleichtert, durch Alkylsubstituenten im Benzol- oder Glyoxalinkern theils erschwert, theils verhindert (B. **36**, 3967). — Benzoylchlorid und Natronlauge spaltet, ähnlich wie bei den Glyoxalinen, schon bei $0^0$ den Imidazolring der einfacheren Benzimidazole unter Bildung dibenzoylirter o-Diamine. Gegen Reductions- und Oxydationsreagentien sind sie ziemlich beständig. Einige Amidobenzimidazolderivate liefern substantive Baumwollfarbstoffe (B. **26**, 2760; **32**, 898; **37**, 1070; C. 1898 II, 342, 580), worin sie den entsprechenden Benzoxazolen (S. 681) und Benzothiazolen (S. 685) gleichen.

Die Zahl der bekannt gewordenen Benzimidazole ist eine grosse, vgl. Kühling: Stickstoffhaltige Orthocondensationsproducte S. 177—210.

**Benzimidazol**, *o-Phenylenformamidin* $C_6H_4<^{N}_{NH}>CH$, F. $167^0$, aus Ameisensäure und o-Phenylendiamin, sowie durch Einwirkung von Chloroform und Kali auf o-Phenylendiamin (B. **28**, R. 392) gewonnen, wird durch $MnO_4K$ zum Theil zu Glyoxalindicarbonsäure oxydirt. n-**Methylimidazol**, F. $33^0$, Jodmethylat $C_6H_4[N_2(CH_3)_2J]CH$, F. $144^0$. **μ-Methylbenzimidazol**, *o-Phenylenacetamidin* $C_6H_4(N_2H)C.CH_3$, F. $176^0$. **μ-Phenylbenzimidazol**, *Phenylenbenzamidin* $C_6H_4(N_2H)C.C_6H_5$, F. $291^0$, entsteht auch durch Umlagerung von o-Amidobenzophenonoxim (B. **24**, 2386; **29**, R. 358). Das μ(o-**Amidophenyl**)-**benzimidazol** $C_6H_4(N_2H)CC_6H_4[2]NH_2$, F. $211^0$, gibt mit Ameisensäure eine Bisanhydroverbindung: **Methenylamidophenylbenzimidazol** $\begin{matrix} N = C.C_6H_4.N \\ C_6H_4.N\text{———}CH \end{matrix}$, F. $227^0$; mit salpetriger Säure entsteht das entsprechende Azimid, F. $208^0$ (B. **32**, 1456). Ueber μ-(o-, m- und p-**Aminophenyl)benzimidazol** und deren Umsetzungen vgl. B. **34**, 2953.

**μ-Methyltolimidazol**, *o-Toluylenacetamidin* $CH_3.C_6H_3(N_2H)C.CH_3$, F. $199^0$, aus m,p-Toluylendiamin mit Eisessig oder Acetaldehyd, gibt mit Jodmethyl n,**μ-Dimethyltolimidazol**, F. $142^0$, dann dessen Jodmethylat, F. $221^0$; aus den beiden Nitroaethyltoluidinen: $CH_3[1]C_6H_3[3]NO_2[4]NHC_2H_5$ und $CH_3[1]C_6H_3[4]NO_2[3]NHC_2H_5$ erhält man nach Bldgsw. 2 (s. o.) 2 isomere n-**Aethyl-μ-methyltolimidazole**, F. $87^0$ und $93^0$, die jedoch beim Erhitzen ihrer Chlorhydrate unter Abspaltung von Chloraethyl in dasselbe μ-Methyltolimidazol übergehen (*virtuelle Tautomerie*: B. **34**, 4202). Mit Silbernitrat gibt das μ-Methyltolimidazol das Silbersalz $C_7H_6(C_2H_3N_2Ag)$; durch Einwirkung von Chlorkalk wird der Imidwasserstoff durch Chlor ersetzt, das sehr leicht seinen Platz mit einem Benzolwasserstoffatom wechselt; man kann diesen Prozess der Chlorirung fortsetzen, bis alle H-Atome des Benzolkerns durch Chlor ersetzt sind und erhält schliesslich n-**Chlor-μ-methyltrichlortolimidazol** $CH_3.C_6Cl_3(N_2Cl)C.CH_3$.

n-Acetyl-μ-methyltolimidazol $C_7H_6(C_2H_3N_2.COCH_3)$ bildet sich aus dem Silbersalz mit Acetylchlorid, das n-Benzoylderivat, F. 92°, aus der Base mit Benzoylchlorid; Benzoylchlorid und Natronlauge gibt dagegen Dibenzoyltoluylendiamin. Mit Benzaldehyd condensirt sich das μ-Methyltolimidazol zu Cinnamyltolimidazol $C_7H_6(N_2H)C.CH:CHC_6H_5$, mit Phtalsäureanhydrid zu einem *Phtalon* (vgl. Chinophtalon), welches durch Oxydation mit $MnO_4K$ in *Tolimidazol-μ-carbonsäure* $C_8H_7N_2.COOH$ übergeht.

1,2-**Naphtimidazol** $C_{10}H_6(N_2H)CH$, F. 174°, gibt durch Oxydation mit Chromsäure **Benzimidazol-o-dicarbonsäure** $(COOH)_2[1,2]C_6H_2(N_2H)CH$, F. 251° (B. **32**, 1312). n-**Methyl-9,10-Phenanthrimidazol**, *Epiosin* $(C_6H_4)_2C_2(N_2.CH_3)CH$, F. 195°, entsteht aus 9,10-Aminophenanthrol (S. 560) durch Erhitzen mit alkohol. Methylaminlösung; wirkt physiologisch ähnlich wie Morphin (C. 1902 I, 1302). — Ueber polymere Benzimidazole s. B. **25**, 2712.

**Bisbenzimidazole** gewinnt man durch Reduction von o-Nitrooxaniliden (A. **209**, 257):

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}NH-CO-CO-NH\\NO_2 \qquad\qquad\quad O_2N\end{matrix}{>}C_6H_4 \xrightarrow{H} C_6H_4{<}\begin{matrix}N=\\NH\end{matrix}{>}C-C{<}\begin{matrix}N-\\NH\end{matrix}{>}C_6H_4.$$

**Benzobisimidazole** bilden sich aus o-Diamidobenzimidazolen mit Carbonsäuren (B. **22**, 1652):

$$CH_3.C{<}\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}{>}C_6H_2{<}\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}+CH_3COOH \rightarrow CH_3.C{<}\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}{>}C_6H_2{<}\begin{matrix}N=\\NH\end{matrix}{>}C.CH_3.$$

Hydrirte Benzimidazole, Benzimidazoline sind nicht mit Sicherheit bekannt; man fasst als solche die aus monalkylirten o-Diaminen und Aldehyden gewonnenen primären Einwirkungsproducte auf, welche leicht unter H-Abgabe in Benzimidazole übergehen (B. **25**, 2827); ähnlich verhalten sich Condensationsproducte des Acetessigesters mit o-Tolylendiamin (B. **25**, 606). Aus Dibenzolsulfon-o-phenylendiamin mit Methylenjodid entsteht ferner ein **Dibenzolsulfonmethylen-o-phenylendiamin** $C_6H_4{<}\begin{matrix}N(SO_2C_6H_5)\\N(SO_2C_6H_5)\end{matrix}{>}CH_2$, F. 148°, (B. **28**, R. 756).

Als Derivate von Hydrobenzimidazolen kann man die Substanzen auffassen, welche bei gemässigter Reduction mit Schwefelammonium aus acidylirten o-Nitranilinen entstehen, und beim Erhitzen mit Zinkstaub Benzimidazole liefern (B. **22**, R. 1396):

$$C_7H_6{<}\begin{matrix}NH.COCH_3\\NO_2\end{matrix} \xrightarrow{H} C_7H_6{<}\begin{matrix}NH{>}C.CH_3\\ N-O \end{matrix} \text{ (od. } C_7H_6{<}\begin{matrix}N=\\N(OH)\end{matrix}{>}CCH_3\text{)}.$$

Benzimidazolinole entstehen aus den Halogenalkylaten der n-Alkylbenzimidazole mit wässrigen Alkalien, sowie synthetisch aus o-Phenylendialkylaminen mit Carbonsäuren; ihre Rückspaltung in diese Componenten wurde oben (S. 677) bereits erörtert; mit HJ-Säure regeneriren sie die Jodalkylate der n-Alkylbenzimidazole, durch Oxydation gehen sie sehr leicht in die beständigen o-Phenylenharnstoffe (S. 679) über: **n-Dimethylbenzimidazolinol** $C_6H_4(NCH_3)_2CH(OH)$, F. 74°, wird durch Kochen mit Natronlauge in Ameisensäure und o-Phenylendimethylamin gespalten; letzteres gibt mit Essigsäureanhydrid: **μ,n-Trimethylbenzimidazolinol** $C_6H_4(NCH_3)_2C(OH)CH_3$, F. 164°, alkalibeständig. **m-Nitro-n-dimethylbenzimidazolinol**, F. 128°, aus dem Jodmethylat mit Soda oder Ammoniak, wird schon durch kalte Natronlauge gespalten. **n-Phenyl-n-methylbenzimidazolinol**, F. 168°, schwer spaltbar. Bz-1,3-**Dimethylbenz-n-dimethylimidazolinol** $(CH_3)_2C_6H_2(NCH_3)_2CH(OH)$, F. 135°, durch Natronlauge nicht spaltbar (B. **34**, 936, 4202; **36**, 3967).

Keto-, Thio- und Imidobenzimidazoline sind die cyclischen Phenylenharnstoffe, -thioharnstoffe und -guanidine, welche aus o-Diaminen mit $COCl_2$ und $CSCl_2$ oder $CS_2$, mit Harnstoff und Thioharnstoff oder Rhodanammonium, mit Phenylsenföl und Carbodiphenylimid entstehen (vgl. S. 106):

$$C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}CO, (S) \xleftarrow[(CSCl_2)]{COCl_2} C_6H_4{<}^{NH_2}_{NH_2} \xrightarrow{C(NC_6H_5)_2} C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}C{:}NC_6H_5.$$

In mancher Beziehung verhalten sich diese Körper wie Oxy-, Sulfhydro- und Amidoderivate von Benzimidazolen, und lassen daher die Wahl zwischen beiden Formeln:

$$\text{I. } C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}CO, (S, NH) \qquad \text{II. } C_6H_4{<}^{N=}_{NH}{>}C.OH, (SH, NH_2).$$

**o-Phenylenharnstoff**, *Benzimidazolon* $C_6H_4(N_2H_2)CO$, F. 308°, entsteht auch aus o-Amidophenylurethan (B. **12**, 1296; **23**, 1047). **o-Toluylenharnstoff**, $C_7H_6(N_2H_2)CO$, F. 290°, entsteht auch aus *μ-Aethoxytolimidazol* $C_7H_6(N_2H){:}C(OC_2H_5)$, F. 163°, dem Einwirkungsproduct von Imidokohlensäureester auf o-Toluylendiamin, durch Verseifen. **n-Dimethylphenylenharnstoff** $C_6H_4(NCH_3)_2CO$, F. 110°, entsteht durch Oxydation des n-Dimethylbenzimidazolinols (s. oben S. 678 und B. **32**, 2187).

**o-Phenylensulfoharnstoff**, *Thiobenzimidazolin* $C_6H_4(N_2H_2)CS$, F. 298° n. Z., aus Phenylendiaminrhodanid (A. **221**, 9; **228**, 244). **o-Phenylenphenylguanidin**, *μ-Anilidobenzimidazol* $C_6H_4(CN_3H_2C_6H_5)$, F. 188°, aus Carbodiphenylimid und o-Phenylendiamin (B. **28**, 2498).

Wie die Imidazole als cyclische Amidine (S. 672), so können die Oxazole und Thiazole als cyclische Imidoaether und Alkylenthioamide aufgefasst werden. Durch Reduction können diese Substanzen im allgemeinen ebensowenig in hydrirte Basen übergeführt werden wie die Glyoxaline oder Imidazole, sondern sie bleiben unverändert oder werden gespalten (vgl. B. **29**, 2381).

### 7. Oxazole oder Furo-[b]-monazole: $\begin{matrix} & \mu & \\ N & = & CH \\ CH & = & CH \\ \beta & & \alpha \end{matrix}{>}O.$

Die Oxazole oder Furo-[b]-monazole sind isomer mit den Isoxazolen (Furo[a]monazolen, S. 668). Oxazole entstehen 1. durch Condensation von α-Halogenketonen mit Carbonsäureamiden (B. **20**, 2576; **21**, 2195):

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ CH_2Br \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ O \end{matrix}{>}CCH_3 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C{-}N \\ CH{-}O \end{matrix}{>}CCH_3 \quad \beta\text{-Phenyl-}\mu\text{-methyloxazol;}$$

man kann annehmen, dass dabei das Keton und das Amid in Hydroxylform reagiren (vgl. S. 648: Allgemeine Bildungsweisen der Azole).

2. Aus Benzoïn und Säurenitrilen mit conc. $SO_4H_2$ (B. **26**, R. 496):

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CHOH \end{matrix} + N{\equiv}CCH_3 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C{-}N \\ C_6H_5C{-}O \end{matrix}{>}CCH_3 \quad \alpha,\beta\text{-Diphenyl-}\mu\text{-methyloxazol.}$$

3. Aus Mandelsäurenitril (und Homologen) und Benzaldehyden mittelst Salzsäuregas (B. **29**, 2097):

$$\begin{matrix} C_6H_5CHOH \\ C{\equiv}N \end{matrix} + OCH.C_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C{-}O \\ CH{-}N \end{matrix}{>}CC_6H_5 \quad \alpha,\mu\text{-Diphenyloxazol.}$$

Aehnlich entsteht aus Benzilsäure und Benzonitril mit conc. Schwefelsäure: **Triphenyloxazolon**, F. 136° (C. 1899 II, 252):

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2COH \\ \dot{C}OOH\end{matrix} + N{\equiv}CC_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_2C{-}{-}O \\ \dot{C}O{-}N\end{matrix}{>}CC_6H_5.$$

Die Oxazole sind schwache Basen; beim Eindampfen mit Salzsäure werden sie in Carbonsäuren und Amine gespalten, auch durch Oxydations- und Reductionsmittel wird der Oxazolring bei manchen Abkömmlingen leicht gesprengt, andere wieder sind beständiger. Der Stammkörper der Gruppe ist nicht bekannt.

**β-Phenyloxazol** $C_3H_2(C_6H_5)NO$, F. 46°, Kp. 222°, entsteht aus Formamid mit Bromacetophenon; **β-Phenyl-** und **α,β-Diphenyl-μ-methyloxazol**, F. 45°, Kp. 242° und F. 44°, $Kp._{15}$ 192—195°, s. o. **α-Methyl-μ-phenyloxazol**, Kp. 240°, aus Benzamid und Chloraceton, geht durch alkohol. $NH_3$ in *Phenylmethylglyoxalin* über. **α.μ-Dimethyloxazol**, Kp. 108°, aus Acetamid und Chloraceton, gibt durch Reduction **α-μ-Dimethyloxazolidin** $C_3H_5NO(CH_3)_2$, Kp. 159°, durch Oxydation **μ-Methyloxazol-α-carbonsäure** $C_3HNO(CH_3)(COOH)$, F. 288° (B. **30**, 2254).

**α,μ-Diphenyloxazol**, F. 74°, Kp. über 360°, aus Benzamid und Phenylbromacetaldehyd nach Bildungsw. 1. und aus Mandelsäurenitril und Benzaldehyd nach Bildungsw. 3. neben Benzalmandelsäureamid (B. **29**, 205), wird durch Oxydation mit Chromsäure zu *Phenylglyoxylbenzamid* $C_6H_5CO.CO.NH.COC_6H_5$, durch Reduction mit Natrium und Alkohol zu *Benzylphenyloxaethylamin* $C_6H_5CH_2.NH.CH_2.CH(OH)C_6H_5$ gespalten. Salpetersäure scheint ein Nitrodiphenyloxazol zu liefern. Durch Erhitzen mit Ammoniak wird es in Diphenylimidazol übergeführt. **Triphenyloxazol**, *Benzilam* $(C_6H_5)_3C_3NO$, F. 115°, entsteht aus Benzil mit conc. Ammoniak (B. **35**, 4137).

Dihydrooxazole, Oxazoline entstehen durch Condensation der β-Halogenalkylamide von Carbonsäuren mittelst Alkali (B. **22**, 2220). Benzimidochloraethylaether geht schon bei gelindem Erwärmen in das Chlorhydrat des Phenyloxazolins über, letzteres lagert sich aber bei 100° weiter in Chloraethylbenzamid um (B. **35**, 164):

$$C_6H_5C{<}\begin{matrix}O{-}CH_2 \\ NH\ \dot{C}H_2Cl\end{matrix} \xrightarrow{-HCl} C_6H_5C{<}\begin{matrix}O.CH_2 \\ N.\dot{C}H_2\end{matrix} \underset{NaOH}{\overset{HCl}{\rightleftarrows}} C_6H_5C{<}\begin{matrix}O\quad CH_2Cl \\ NH.\dot{C}H_2\end{matrix}.$$

**μ-Phenyloxazolin**, Kp. 243°, wird durch Reduction mit Natrium und Amylalkohol zu Oxaethylbenzylamin $OHCH_2.CH_2NHCH_2C_6H_5$ gespalten (B. **29**, 2382). **μ-Methyloxazolin**, Kp. 110°, *Pikrat*, F. 159° (B. **23**, 2502). **β,μ-Dimethyloxazolin**, Kp. 118°, aus β-Brompropylacetamid; **β-Methyl-μ-phenyloxazolin**, Kp. 244°, entsteht auch aus Allylbenzamid $C_6H_5CO.NH.CH_2.CH{:}CH_2$ mit $SO_4H_2$ (B. **26**, 2840; **32**, 967).

Tetrahydrooxazole, Oxazolidine: Als solche werden die Condensationsproducte von Aldehyden mit Aminoalkoholen aufgefasst (B. **34**, 3484):

$$RCHO + \begin{matrix}HO.CH_2 \\ R'NH.\dot{C}H_2\end{matrix} \longrightarrow RCH{<}\begin{matrix}O{-}CH_2 \\ NR'.\dot{C}H_2\end{matrix};$$

sie bilden destillirbare Flüssigkeiten, welche sehr leicht durch hydrolytische Spaltung in ihre Componenten zerlegt werden: **n-Methyloxazolidin**, Kp. 100°, **μ-Methyloxazolidin**, Kp. 141°, **n,μ-Dimethyloxazolidin**, Kp. 109° (vgl. oben α,μ-Dimethyloxazolidin), **μ-Phenyloxazolidin**, Kp. 284°.

Amidooxazoline oder Imidotetrahydrooxazole sind die sog. Alkylen-ψ-harnstoffe: **Aethylen-ψ-harnstoff**, *μ-Amidooxazolin* $\begin{matrix}CH_2{-}N \\ CH_2{-}O\end{matrix}{>}CNH_2$.

Pikrat, F. 158°, **Propylen-ψ-harnstoff,** *μ-Amido-a-methyloxazolin,* Pikrat, F. 186°, entstehen aus β-Bromaethyl- und -propylamin mit Kaliumcyanat. **α,β-Diphenyl-μ-amidoxazolin,** F. 154°, aus Diphenyloxaethylamin (S. 499) mit Kaliumcyanat (B. **28**, 1899).

Derivate eines Ketotetrahydrooxazols entstehen aus Carbamin-β-halogenalkylestern durch HCl-Abspaltung (B. **25**, R. 9), Diketoderivate aus den Phenylurethanen von α-Oxysäureestern (C. 1898 II, 480; 1902 II, 342):

$$\begin{matrix} C_6H_5NH\ ClCH_2 \\ \dot{C}O \text{———} O \end{matrix}\!>\!CH_2 \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5N\text{---}CH_2 \\ \dot{C}O-O- \end{matrix}\!>\!CH_2, \quad \begin{matrix} C_6H_5NH\ ROCO \\ \dot{C}O\text{—}\ \text{—}O \end{matrix}\!>\!CH_2 \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5N\ \text{--}CO \\ \dot{C}O-O \end{matrix}\!>\!CH_2.$$

**Ketoimidooxazoline** sind die Pseudohydantoïne vgl. S. 675.

## 8. Benzoxazole.

Aehnlich der Bildung von Benzimidazolen aus o-Phenylendiaminen entstehen Benzoxazole aus o-Amidophenolen durch Erhitzen mit Carbonsäuren bez. deren Abkömmlingen (S. 182):

$$C_6H_4{<}^{OH}_{NH_2} + CH_3CO_2H = C_6H_4{<}^{O}_{N}{\gg}CCH_3 + 2H_2O.$$

Die Benzoxazole, auch Alkenylamidophenole genannt, sind schwache Basen; durch Erwärmen mit Säuren werden sie in ihre Componenten zerlegt Einige Benzoxazolderivate sind substantive Baumwollfarbstoffe (B. 28, 1127; **32**, 1427).

**Benzoxazol**, *Methenylamidophenol* $C_6H_4{<}^{O}_{N}{\gg}CH$, F. 31°, Kp. 183°, mit Wasserdampf flüchtig, entsteht durch Erhitzen von o-Amidophenol mit Ameisensäure bez. Erhitzen von o-Formylaminophenol auf 160—170°, es wird schon durch Kochen mit Wasser wieder zu Formylaminophenol gespalten; es ist dem isomeren Anthranil (S. 263) ähnlich (B. **36**, 2054). **μ-Methylbenzoxazol,** *Aethenylamidophenol,* Kp. 201°. **μ-Phenylbenzoxazol,** F. 103°, wird auch durch Reduction von Benzoyl-o-nitrophenol erhalten (B. **9**, 1526; **29**, R. 358; A. **210**, 384). **μ-Amidophenyltoluoxazol** $CH_3.C_6H_3(NO)C.C_6H_4NH_2$, F. 188°, entsteht durch Reduction von p-Nitrobenzoyl-m-nitro-p-kresol und bildet durch Combination seiner Diazoverbindung mit β-Naphtol u. dergl. carmoisinrothe, säurebeständige substantive Baumwollfarbstoffe.

Oxy- und Thioderivate der Benzoxazole entstehen aus o-Amidophenolen mit $COCl_2$ oder $ClCO_2R$ und $CS_2$ oder $CSCl_2$; Amidoderivate aus den Thio- oder Oxyverbindungen durch Erhitzen mit Aminen. Wie für die analogen Benzimidazolverbindungen (S. 676) kommen für diese Körper je 2 Formeln in Betracht:

| | | |
|---|---|---|
| $C_6H_4{<}^{O}_{N}{\gg}C.(OH)$, | $C_6H_4{<}^{O}_{N}{\gg}C(SH)$, | $C_6H_4{<}^{O}_{N}{\gg}C(NH_2)$ |
| $C_6H_4{<}^{O}_{NH}{>}CO$, | $C_6H_4{<}^{O}_{NH}{>}C{:}S$, | $C_6H_4{<}^{O}_{NH}{>}C{:}NH$ |
| μ-Oxybenzoxazol, | μ-Thiobenzoxazol, | μ-Amidobenzoxazol. |

Von den beiden Formen des μ-Oxybenzoxazols leiten sich isomere Alkylverbindungen ab, die man als *Lactim-* und *Lactam*aether oder O- oder N-Alkylderivate unterscheiden kann; ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei den Amidobenzoxazolen.

**μ-Oxybenzoxazol**, *Carbonylamidophenol* $C_7H_5NO_2$, F. 137°, ist unlöslich in Alkalien, mit Jodaethyl gibt es ein n-Aethylderivat: n-**Aethylbenzoxazolon**

$C_6H_4(ON.C_2H_5)CO$, F. 29⁰; μ-**Aethoxybenzoxazol** $C_6H_4(NO)COC_2H_5$ entsteht aus Imidokohlensäureaether mit o-Amidophenol (B. **19**, 2655); n-Benzoylcarbonylamidophenol $C_7H_4O_2N(COC_6H_5)$, F. 174⁰ (C. 1898 I, 1277). Ein **Dibromcarbonylamidophenol** $C_6H_2Br_2(CO_2NH)$, F. 255⁰, entsteht aus Salicylsäureamid (S. 285) mit KOBr (C. 1900 I, 256). μ-**Thiobenzoxazol** $C_7H_5NSO$, F. 193—196⁰, löslich in Alkalien und Ammoniak, entsteht aus HCl-Amidophenol mit Kaliumxanthogenat, ferner aus o-Oxyazobenzol mit $CS_2$ neben μ-**Anilidobenzoxazol** $C_7H_5N_2O.(C_6H_5)$, F. 137⁰, das sich auch aus dem Thiobenzoxazol durch Erhitzen mit Anilin bildet. μ-**Amidobenzoxazol** $C_7H_6N_2O$, F. 130⁰, isomer mit o-Phenylenharnstoff (S. 679), entsteht aus o-Oxyphenylsulfoharnstoff durch $H_2S$-Abspaltung mittelst HgO. μ-**Phenylimido-n-aethylbenzoxazolon** $C_6H_4(ON.C_2H_5)C{:}NC_6H_5$ entsteht aus n-Aethylbenzoxazolon (s. o.) mit Anilin (J. pr. Ch. [2] **42**, 450).

### 9. Thiazole oder Thio[b]monazole:

$$\begin{array}{l} N\ {=}CH(\mu) \\ \qquad\qquad\quad >S. \\ (\beta)\dot{C}H{=}CH(\alpha) \end{array}$$

Wie die Oxazole aus Carbonsäureamiden, so entstehen die Thiazole oder *Thio-*[b]*-monazole* aus den Thioamiden mit α-Halogenaldehydo- und -ketoverbindungen (vgl. S. 648):

$$\begin{array}{c} HC{:}O \\ H_2\dot{C}Cl \end{array} + \begin{array}{c} HN \\ HS \end{array}\!\!>C.CH_3 \longrightarrow \begin{array}{c} HC_N \\ H\ddot{C}{-}S \end{array}\!\!>C.CH_3$$

Chloraldehyd Thiacetamid μ-Methylthiazol.

Ferner entstehen Thiazol und seine Homologen aus μ-Amidothiazolen (S. 683) durch salpetrige Säure und Alkohol wie aus den Anilinen die Benzolkohlenwasserstoffe.

Verhalten: Wie das Thiophen vom Benzol kann man das Thiazol vom Pyridin (s. d.) ableiten, indem man eine CH=CH-Gruppe durch S ersetzt denkt (S. 610). Die Thiazole zeigen dementsprechend eine ähnliche Uebereinstimmung in ihren physikalischen und zum Theil auch in ihren chemischen Eigenschaften mit den Pyridinen wie die Thiophene mit den Benzolen. Die Thiazole sind tertiäre Basen und bilden mit Jodalkyl Additionsproducte. Gegen Oxydationsmittel sind sie im allgemeinen beständig; durch Chlorsäure werden sie jedoch verbrannt.

**Thiazol** $C_3H_3NS$, Kp. 117⁰, Geruch wie Pyridin, entsteht aus μ-Amidothiazol mit $N_2O_3$ und Alkohol; $C_3H_3NS.HCl.AuCl_3$, F. 248—250⁰ u. Z.; $C_3H_3NS.HgCl_2$, F. 202—204⁰. α-**Methylthiazol** $C_3H_2(CH_3)NS$, Kp. 232⁰, aus der Amidoverbindung, sowie aus Methyloxythiazol durch Zinkstaubdestillation (A. **250**, 279); das isomere μ-**Methylthiazol**, Kp. 128⁰, Geruch wie Picolin (s. d.), entsteht aus Monochloracetaldehyd und Thiacetamid. α,μ-**Dimethylthiazol**, Kp. 143⁰, aus Chloraceton und Thiacetamid wird durch Reduction mit Natrium und Alkohol zu Aethylpropylamin und Schwefelwasserstoff gespalten; es condensirt sich ähnlich den α-methylirten Pyridinen mit Formaldehyd zu einem ‚Alkin' $C_3HNS(CH_3)(CH_2.CH_2OH)$ (B. **27**, 1009). **Trimethylthiazol** $C_3(CH_3)_3NS$, Kp. 167⁰, α-**Phenylthiazol**, F. 52⁰, Kp. 273⁰. **Triphenylthiazol**, F. 87⁰, aus Thiobenzamid und Bromdesoxybenzoïn oder Desylbromid.

Halogenthiazole erhält man aus Diazothiazolen (s. d.) mit conc. Halogenwasserstoffsäuren: μ-**Chlorthiazol**, Kp. 145⁰, μ-**Bromthiazol**, Kp. 171⁰.

μ-Amidothiazole entstehen aus α-Halogenketoverbindungen mit Thioharnstoffen (*Pseudoform*):

$$\begin{matrix} CH_3.CO \\ | \\ H_2CCl \end{matrix} + \begin{matrix} NH \\ HS \end{matrix}\!\!>C_NH_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3.C_N \\ \| \\ HC_S \end{matrix}\!\!>C.NH_2$$ β-Methyl-μ-amidothiazol.

Mit sym. Dialkylthioharnstoffen bilden sich Substanzen, die vom *Imidothiazolin* abzuleiten sind; über isomere Monalkylamidothiazole s. A. **265**, 110. — Die Amidothiazole sind den Anilinen ähnlich; sie können in Diazoverbindungen und über diese in Halogenthiazole, Thiazole, Thiazolazofarbstoffe u. s. f. übergeführt werden.

**μ-Amidothiazol** $C_3H_2(NH_2)NS$, F. 90°, wird aus Dichloraether und Thioharnstoff dargestellt; sein Nitrat gibt mit $N_2O_3$ **Diazothiazolhydrat** $C_3H_2(.N:NOH)NS$, das mit Resorcin, Naphtol u. s. w. gelbe bis braune Azofarbstoffe bildet (A. **246**, 40). **Methyl-μ-amidothiazol** $C_3H(CH_3)(NH_2)NS$, F. 42°, $Kp._{30-40}$ 136°, aus Chloraceton mit Thioharnstoff oder Rhodanammonium (B. **20**, 3127); **Phenyl-μ-amidothiazol** $C_3H(C_6H_5)(NH_2)NS$ aus ω-Chloracetophenon (A. **261**, 14). β, n-**Dimethyl-μ-methylimidothiazolin** $\begin{matrix} HC_S \\ CH_3\ddot{C}_N.CH_3 \end{matrix}\!\!>C:NCH_3$, F. 96°, entsteht aus Chloraceton und sym. Dimethylthioharnstoff.

Oxythiazole bilden sich aus α-Rhodanketonen mit Alkali:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ H_2\dot{C}.SCN \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5CO \quad H_2N \\ H_2\dot{C}\text{———}S \end{matrix}\!\!>CO \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C_N \\ H\ddot{C}_S \end{matrix}\!\!>C(OH)$$

Rhodanacetophenon Carbaminthioacetophenon **α-Phenyl-μ-oxythiazol**, F. 204°.

**β-Methyl-μ-oxythiazol** $C_3H(CH_3)(OH)NS$, F. 106°, entsteht aus seiner Carbonsäure (s. u.) durch $CO_2$-Abspaltung, ferner aus Rhodanaceton mit Alkalien (A. **249**, 16; **259**, 297; B. **25**, 3652).

Mercaptothiazole entstehen durch Erhitzen von α-Chlorketonen mit dithiocarbaminsaurem Ammoniak: **β-Methyl-μ-mercaptothiazol** $\begin{matrix} CH_S \\ CH_3\ddot{C}\text{——}N \end{matrix}\!\!>C.SH$ F. 90°, **β-Phenylmercaptothiazol**, F. 168° (B. **26**, 604).

Thiazolcarbonsäuren: ihre Ester entstehen durch Condensation von Chloracetessigester, Chloroxalessigester u. dgl. mit Thioamiden:

$$\begin{matrix} CO_2R.CHCl \\ | \\ CH_3.CO \end{matrix} + \begin{matrix} HS \\ NH \end{matrix}\!\!>CCH_3 \longrightarrow \begin{matrix} CO_2R.C\text{—}S \\ \| \\ CH_3.C_N \end{matrix}\!\!>C.CH_3$$ Dimethylthiazol-α-carbonsäureester.

Ebenso bilden sich die Amido-, Oxy- und Mercaptothiazolcarbonsäuren nach ähnlichen Reactionen wie die Amido-, Oxy-, Mercaptothiazole, wenn man statt der α-Halogen- oder Rhodanketone die entsprechenden Ketoncarbonsäurederivate in die Reactionen einführt.

**β-Methylthiazol-α-carbonsäure** $C_3(CH_3)HNS(COOH)$, F. 257°; ihr Ester entsteht aus Amidomethylthiazolcarbonsäureester (s. u.) durch Ueberführung in Chlorthiazolcarbonsäureester und Reduction des letzteren. **μ-Methyl-α,β-thiazoldicarbonsäure** $C_3(CH_3)(COOH)_2NS$, F. 169° u. Z., aus Chloroxalessigester und Thiacetamid. **μ-Methyl-β-thiazylessigester** $C_3H(CH_3)(CH_2.CO_2R)NS$, Kp. 239°, entsteht aus γ-Bromacetessigester und Thiacetamid.

**μ-Amidothiazol-β-carbonsäure, Sulfuvinursäure** $C_3HSN(NH_2)(COOH)$ (+ $2H_2O$), Zsp. 245° entsteht aus Dibrombrenztraubensäure, ihr Ester, F. 173°, aus Monobrombrenztraubensäureester mit Thioharnstoff (A. **261**, 25). **μ-Amidomethylthiazol-β-carbonsäureester**, F. 175°, aus α-Chloracetessigester und Thioharnstoff, Diazohydrat, F. 100° u. Z., **μ-Oxy-β-methylthiazolcarbonsäureester** $C_3(OH)(CH_3)SN.COOC_2H_5$, F. 128°, entsteht aus α-Rhodanacetessigester

(A. **259**, 284; 298); **µ-Mercapto-β-methylthiazolcarbonsäureester** $C_3(SH)(CH_3)SN.COOC_2H_5$, F. 141⁰, aus α-Chloracetessigester und dithiocarbaminsaurem Ammoniak (B. **26**, R. **604**).

Dihydrothiazole oder Thiazoline entstehen synthetisch aus 1. Alkylenhalogeniden oder β-Halogenalkylaminen und Thioamiden (B. **24**, 783; **29**, 2610):

$$\begin{matrix}CH_2NH_2\\ \dot{C}H_2Br\end{matrix} + \begin{matrix}NH\\ SH\end{matrix}\!\!>C.CH_3 \longrightarrow \begin{matrix}CH_2-N\\ \dot{C}H_2-S\end{matrix}\!\!>C\cdot CH_3.$$

2. Durch Einwirkung von $P_2S_5$ auf Acidyl-β-bromalkylamide (B. **26**, 1328):

$$C_6H_5.C\!\!<\!\!\begin{matrix}NH-CH_2\\ O\quad \dot{C}H_2Br\end{matrix} \xrightarrow{P_2S_5} C_6H_5.C\!\!<\!\!\begin{matrix}N-CH_2\\ S-\dot{C}H_2\end{matrix}.$$

Die Thiazoline werden viel leichter aufgespalten als die Thiazole. **µ-Methylthiazolin**, Kp. 145⁰, gibt beim Eindampfen mit Salzsäure β-Amidoaethylmercaptan. **µ-Phenylthiazolin**, Kp. 276⁰, entsteht aus Benzoyl-β-bromaethylamid mit $P_2S_5$, sowie aus Amidothiazolin (s. u.) beim Behandeln mit salpetriger Säure in Benzol, ähnlich der Diphenylbildung aus Diazobenzol und Benzol (S. 120; B. **31**, 2833); liefert bei der Oxydation Benzoyltaurin:
$\begin{matrix}CH_2-S\\ \dot{C}H_2-N\end{matrix}\!\!\geqslant CC_6H_5 \xrightarrow{O} \begin{matrix}CH_2-SO_3H\\ \dot{C}H_2-NH-COC_6H_5\end{matrix}$ (B. **23**, 158). **α-Methyl-µ-tolyl-thiazolin** $C_3H_3(CH_3)(C_7H_7)NS$, Kp. 295⁰, aus β-Brompropyltolylamid und $P_2S_5$. **Thiazolin-µ-mercaptan** $\begin{matrix}CH_2-S\\ \dot{C}H_2-N\end{matrix}\!\!\geqslant CSH$, F. 107⁰, entsteht aus Bromaethylamin und $CS_2$ (B. **22**, 1152), sowie durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aethylenimid (S. 599); wird durch Erhitzen mit Salzsäure in $CO_2$, $H_2S$ und β-Amidoaethylmercaptan gespalten (B. **31**, 2836).

Amidothiazoline sind die bereits früher besprochenen Alkylenderivate des Pseudosulfoharnstoffs (s. Bd. I), welche grösstenteils durch Umlagerung von Allylthioharnstoffen (*Thiosinaminen* s. Bd. I) gewonnen werden: **µ-Amido-thiazolin**, *Aethylen-ψ-thioharnstoff* $\begin{matrix}CH_2-S\\ \dot{C}H_2-N\end{matrix}\!\!\geqslant CNH_2$, F. 85⁰, aus Bromaethylthioharnstoff (B. **22**, 1140). **µ-Anilido-α-methylthiazolin**, *n-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff* $C_3H_3(CH_3)NS(NHC_6H_5)$, F. 117⁰, aus Allylphenylthioharnstoff (B. **22**, 2991). **µ-Piperyl-α-methylthiazolin** $C_3H_3(CH_3)NS(NC_5H_{10})$, Kp. 277⁰, aus Allylpiperylthioharnstoff (B. **24**, 265). **µ-Methylamido-α,β-diphenylthiazolin** $C_3H_2(C_6H_5)_2NS(NHCH_3)$, F. 155⁰, entsteht aus Diphenyloxaethylamin (S. 499) mit Methylsenföl (B. **28**, 1900).

Derivate des Tetrahydrothiazols sind *β,µ*-**Diketothiazolidin** oder **Senfölessigsäure** (I), F. 112⁰, welche aus Rhodanessigsäure oder Rhodanacetamid beim Eindampfen mit Säuren entsteht (B. **26**, R. 324); β,*µ*-**Thioketothiazolidin**, *Rhodaninsäure* (II), aus Chloressigsäure und Rhodanammon (s. C. 1903 I, 283) und *β,µ*-**Ketoimidothiazolidin**, **Pseudothiohydantoin** (III), F. 71⁰ (s. Bd. I; vgl. C. 1900 II, 182):

$$(I)\ \begin{matrix}CH_2-S\\ \dot{C}O.NH\end{matrix}\!\!>CO \qquad (II)\ \begin{matrix}CH_2-S\\ \dot{C}O.NH\end{matrix}\!\!>CS \qquad (III)\ \begin{matrix}CH_2\ \ S\\ \dot{C}O.NH\end{matrix}\!\!>C:NH.$$

*β,µ*-**Imidoketothiazolidinessigsäure**, F. 216⁰ u. Z., aus Chlorbernsteinsäure und Thioharnstoff, gibt durch Abspaltung der NH-Gruppe *β,µ*-**Diketothiazolidinessigsäure**, F. 169⁰ (B. **27**, R. 742).

## 10. Benzothiazole.

Benzothiazole, die Analoga der Benzimidazole und Benzoxazole (*Anhydrobasen*) werden 1. aus o-Amidothiophenolen (S. 188) und Carbonsäuren (deren Chloriden oder Anhydriden) durch $H_2O$-Abspaltung gewonnen (A. W. Hofmann, B. **13**, 1224):

$$C_6H_4{<}^{SH}_{NH_2} + COOH.R \longrightarrow C_6H_4{<}^{S}_{N}{>}C.R.$$

2. Aus Säureaniliden durch Erhitzen mit Schwefel oder Thioaniliden durch Oxydation mit Ferricyankalium:

$$\underset{\text{Thiobenzanilid}}{C_6H_5{-}N{\searrow}_{HS}{>}C.C_6H_5} \xrightarrow{o} \underset{\mu\text{-Phenylbenzothiazol.}}{C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C.C_6H_5}$$

Auch aus Benzylamin bildet sich beim Erhitzen mit Schwefel Phenylbenzothiazol, indem zunächst unter $H_2S$-Entwickelung Thiobenzanilid entsteht, das in obigem Sinne weiter reagirt (A. **259**, 300).

Analog bilden sich aus Arylthioharnstoffen durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung cycl. Phenylen-$\psi$-thioharnstoffe bez. $\mu$-Amidobenzothiazole (B. **36**, 3121):

$$NH_2.C{<}^{NC_6H_5}_{SH} \rightarrow NH_2.C{<}^{N}_{S}{>}C_6H_4, \quad C_6H_5NH.C{<}^{NC_6H_5}_{SH} \rightarrow C_6H_5NH.C{<}^{N}_{S}{>}C_6H_4.$$

Die Benzothiazole sind schwach basische Körper von *chinolinartigem* Geruch. Durch Schmelzen mit Kali werden sie in Amidothiophenole und Carbonsäuren zerlegt. — Verschiedene Benzothiazolderivate sind wichtig als *substantive Baumwollfarbstoffe.*

**Benzothiazol**, *Methenylamidothiophenol* $C_6H_4(NSCH)$, Kp. 234°, entsteht aus o-Amidothiophenol und Ameisensäure oder aus Formanilid und Schwefel, sowie auch aus Dimethylanilin beim Erhitzen mit Schwefel (vgl. B. **31**, 3164).

Isomer mit Benzothiazol ist das **Benzisothiazol** $C_6H_4{<}^{CH}_{N}{>}S$, Kp. 242°, das durch Reduction des o-Nitrobenzylesters der Carbaminthiolsäure oder des o-Nitrobenzylmercaptans (S. 220) entsteht und beim Erhitzen mit Phenylhydrazin oder Hydrazinhydrat zum Phenylhydrazon bez. Azin des o-Amidobenzaldehyds aufgespalten wird (B. **31**, 2185).

$\mu$-**Methylbenzothiazol** $C_6H_4(NSC_2H_3)$, Kp. 238°, $\mu$-**Phenylbenzothiazol**, *Benzenylamidothiophenol*, F. 114°. $\mu$,p-**Amidophenyl-toluthiazol**, **Dehydrothiotoluidin** $CH_3.C_6H_3{<}^{N}_{S}{>}C.C_6H_4NH_2$, F. 191°, entsteht aus Thiotoluidin (S. 188), sowie aus Amidobenzyl-p-toluidin (C. 1899 II, 950) beim Erhitzen mit Schwefel; sein *Trimethylammoniumchlorid*derivat ist der Farbstoff **Thioflavin**; durch weiteres Erhitzen mit Thiotoluidin und Schwefel entsteht aus Dehydrothiotoluidin: $CH_3C_6H_3{<}^{S}_{N}{>}C.C_6H_3{<}^{S}_{N}{>}C.C_6H_4NH_2$, die Base des Farbstoffs **Primulin** (vgl. a. B. **32**, 3537).

Eine Reihe von Benzothiazolderivaten sind aus dem sog. **Chlorphenylsenföl** oder $\mu$-**Chlorbenzothiazol** $C_6H_4{<}^{S}_{N}{>}CCl$, F. 24°, Kp. 248°, erhalten worden, das aus Phenylsenföl mit $PCl_5$ entsteht. Chlorphenylsenföl liefert durch Reduction Benzothiazol, mit Alkohol $\mu$-Oxybenzothiazol, mit $NaOC_2H_5$ $\mu$-Aethoxy-

benzothiazol, mit NaSH Sulfhydro-, mit $NH_3$ Amido-, mit $NH_2C_6H_5$ Anilidobenzothiazol: $\mu$-**Oxybenzothiazol** $C_6H_4(NSCOH)$, F. 136°, entsteht auch aus Chlorkohlensäureester mit Amidothiophenol. $\mu$-**Aethoxybenzothiazol**, *Aethoxysenföl* $C_6H_4(NSCOC_2H_5)$, F. 25°, Kp. über 360°, entsteht auch aus Phenylthiourethan (S. **94**) durch Oxydation mit Ferricyankalium. $\mu$-**Sulfhydrobenzothiazol** $C_6H_4(NSC.SH)$, F. 179°, wird auch aus Amidothiophenol mit $CS_2$, ferner aus Azobenzol mit $CS_2$, aus Phenylsenföl mit S u. a. m. gewonnen (B. **24**, 1403). $\mu$-**Amidobenzothiazol** $C_6H_4(NSC.NH_2)$, F. 129°, und $\mu$-**Anilidobenzothiazol** $C_6H_4(NSC.NHC_6H_5)$, F. 159°, entstehen auch aus Phenyl- und 1,4-Diphenylthioharnstoff mit Brom in Chloroform (s. oben S. **685**), das Amidobenzothiazol ferner noch beim Erhitzen von Phenylthiosemicarbazid (S. **96**) mit Salzsäure (B. **36**, 3134), das Anilidobenzothiazol aus Azobenzol und Phenylsenföl (B. **24**, 1410).

Durch Erhitzen von Acetanilid mit Schwefel entsteht **Bisbenzothiazol** $C_6H_4<^{N}_{S}>C.C<^{N}_{S}>C_6H_4$ (B. **29**, R. 87).

Dem Thiazol entspricht der hypothetische Kern des **Selenazols** $\begin{matrix} N & CH \\ CH{=}CH & \end{matrix}>Se$, von welchem einige Derivate auf ganz ähnlichem Wege wie die analogen Thiazolderivate dargestellt worden sind. $\mu$-**Methylselenazolin** $\begin{matrix} N{=}C(CH_3) \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix}>Se$, Kp. 161°, wird aus Di-acetamidoaethyldiselenid $(CH_3.CO.NH.CH_2.CH_2Se)_2$ durch Behandeln mit $PCl_5$ gewonnen und ist ein pyridinähnlich riechendes Oel (B. **25**, 3048). $\mu$-**Imidotetrahydroselenazol**, *Aethylen-ψ-selenharnstoff* $\begin{matrix} NH{-}C(NH) \\ CH_2{-}CH_2 \end{matrix}>Se$, Oel, aus Bromaethylamin und Selencyankalium (B. **23**, 1003); ganz analog gewinnt man den ringhomologen Trimethylen-ψ-selenharnstoff $\begin{matrix} CH_2{-}NH{-}C{:}NH \\ CH_2{-}CH_2{-}Se \end{matrix}$.

Die folgenden 4 Gruppen der Pyrrodiazole oder Triazole lassen sich in 2 Familien trennen: 1. Gruppen mit benachbarten N-Gliedern; 2. Gruppen mit getrennten N-Gliedern. Die Stammkörper der Pyrro-[aa₁]- und -[ab]-diazole einerseits und der Pyrro-[ab₁]- und -[bb₁]-diazole andrerseits scheinen in eins zusammenzufallen: man kann sie als v-(benachbartes)Triazol und s-(symmetrisches)Triazol unterscheiden und ihre Fähigkeit zur *Desmotropie* durch folgende Formeln wiedergeben (vgl. C. 1902 I, 426):

v-Triazol: $\begin{matrix} CH & N \\ | & H \\ CH & N \end{matrix}>N$, s-Triazol: $\begin{matrix} N{-}CH \\ | \; H \\ N{-}CH \end{matrix}>N$.

Dieselbe Unsicherheit der Formulirung herrscht bei den nur an C-Atomen substituirten Derivaten dieser beiden Stammkörper. — Dagegen sind mit Sicherheit die 4 durch die Theorie geforderten Gruppen in ihren n-Alkyl- und n-Arylderivaten zu unterscheiden:

| $\begin{matrix} CH{:}N \\ CH{:}N \end{matrix}>NR$ | $\begin{matrix} CH{:}CH \\ N{-}N \end{matrix}>NR$ | $\begin{matrix} N{:}CH \\ N{:}CH \end{matrix}>NR$ | $\begin{matrix} N{:}CH \\ CH{:}N \end{matrix}>NR$ |
|---|---|---|---|
| Pyrro[aa₁]diazole | Pyrro[ab]diazole | Pyrro[bb₁]diazole | Pyrro[ab₁]diazole |

**11. Osotriazole oder Pyrro[$aa_1$]diazole** $\begin{matrix} CH{=}N \\ \dot{C}H{=}N \end{matrix}\!\!>NR$: Derivate des Osotriazols, *Osotriazone* (Bd. I), *Pyrro*[$aa_1$]*diazole* entstehen:

1. Aus den Osazonen von o-Diketoverbindungen oder den Oxydationsproducten der Osazone, den Osotetrazonen, durch Kochen mit Säuren oder Destillation:

$$\begin{matrix} C_6H_5.C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ \text{Benzilosazon} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C{=}N{-}NC_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_5.C{=}N{-}NC_6H_5 \\ \text{Benzilosotetrazon} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C{=}N \\ | \qquad >NC_6H_5 \\ C_6H_5.C{=}N \\ \text{Triphenylosotriazol.} \end{matrix}$$

2. Aus den Hydrazoximen von o-Diketoverbindungen durch $H_2O$-Abspaltung mit Acetanhydrid oder $PCl_5$ (S. 143): auch Methylphenylhydrazonoxime von $\alpha$-Diketonen geben Osotriazole unter Abspaltung von Methylalkohol (Pechmann A. **262**, 265). Oxydirt man die Hydrazoxime mit $N_2O_4$ oder HgO in Chloroform, so entstehen sog. *Oxypyrro*[$aa_1$]*diazole*, die durch Reduction leicht in die Osotriazole übergehen (J. pr. Ch. [2] **57**, 160; C. **1899** II, 432):

$$\begin{matrix} CH_3C{=}NNHC_6H_5 \\ CH_3\dot{C}{=}NOH \end{matrix} \xrightarrow{O} \begin{matrix} CH_3C{=}N \\ CH_3\dot{C}{=}N(O) \end{matrix}\!\!>NC_6H_5 \xrightarrow{H} \begin{matrix} CH_3C{=}N \\ CH_3\dot{C}{=}N \end{matrix}\!\!>NC_6H_5.$$

Verhalten: Osotriazole sind meist alkaloïdartig riechende unzersetzt destillirende, schwach basische Flüssigkeiten; der Imidwasserstoff ist durch Metalle ersetzbar. Aus den n-Phenyltriazolen kann die Phenylgruppe nach Amidirung durch Oxydation abgespalten werden; c-Alkylosotriazole werden durch $MnO_4K$ zu Osotriazolcarbonsäuren oxydirt: überhaupt ist der Osotriazolring gegen die meisten Reagentien beständig.

**Osotriazol**, v-**Triazol** $C_2H_3N_3 = \begin{matrix} CH{-}{-}N \\ | \qquad H \quad >N \\ CH{-}{-}N \end{matrix}$, F. 23°, Kp. 204°, hygroskopisch, Silbernitrat füllt ein Silbersalz $C_2H_2N_3Ag$, Benzoylchlorid gibt das leicht zersetzliche Benzoyl-v-triazol, F. 100—102°. Das Triazol entsteht leicht durch $CO_2$-Abspaltung beim Erhitzen seiner Carbonsäuren, letztere bilden sich aus verschiedenen n-Phenylpyrro-[$aa_1$]- und -pyrro-[ab]-diazolcarbonsäuren durch oxydative Abspaltung der Phenylgruppe, welche durch Ueberführung in $NO_2C_6H_4$- und $NH_2C_6H_4$- angreifbarer gemacht wird: v-**Triazolcarbonsäure** $(COOH).C_3H_2N_3$, F. 219—220° u. Z., aus n-Phenylosotriazolcarbonsäure (s. u.), aus n-Phenylpyrro[ab]diazol-$\alpha$- und -$\beta$-carbonsäure (S. 689) und aus Azimidotrichlorphenol oder Bz-Oxytrichlorbenzopyrro[ab]diazol (S. 689). v-**Triazoldicarbonsäure** s. S. 689.

n-**Phenylosotriazol** $C_2H_2N_3.C_6H_5$, Kp. 224°, aus seiner Carbonsäure oder aus Glyoxalosotetrazon; n-**Phenylmethylosotriazol** $C_2H(CH_3)N_3C_6H_5$, $Kp_{60}$ 150°, aus Methylglyoxal; n-**Phenyldimethylosotriazol** $C_2(CH_3)_2N_3.C_6H_5$, $Kp_{60}$ 192°, aus Dimethylglyoxal; **Triphenylosotriazol** $C_2(C_6H_5)_3N_3$, F. 122°, aus Benzil (B. **21**, 2806).

c-**Methyl**-, **Dimethyl**- und **Methylaethyl**-n-**phenyloxypyrro**[$a,a_1$]**diazol**, F. 67°, 93° und 43°, aus den entsprechenden Hydrazoximen mit HgO (s. o.) geben durch Reduction die bez. Osotriazole, beim Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren im Phenylkern halogenirte Osotriazole (C. **1899** II, 432 ff.).

n-**Phenyl**-c-**amido**-c-**methylosotriazol** $C_2(CH_3)(NH_2)N_3C_6H_5$, F. 83°, entsteht aus Acetylamidrazonphenylhydrazon $C_6H_5NHN{:}C(NH_2).C(CH_3){:}N.NHC_6H_5$ (B. **26**, 2783; **28**, 1283); es liefert eine Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Wasser n-**Phenylmethyloxyosotriazol** $C_2(CH_3)(OH)N_3C_6H_5$, F. 141°, mit

Cyankalium-Cyankupfer n-Phenylmethylcyantriazol, gibt. -**Phenyldiamidoosotriazol** $C_2N_3(C_6H_5)(NH_2)_2$, F. 143⁰, aus Oxalenphenylhydrazidamidoxim $C_6H_5NH.N:C(NH_2).C(NH_2):NOH$ zeigt in einigen Punkten Aehnlichkeit mit den aromatischen o-Diaminen (S. **104**), indem es mit Eisenchlorid einen *Azin*-ähnlichen blauen Farbstoff, mit o-Diketonen *Chinoxalin*-artige Körper liefert, *Anhydro*basen entstehen nicht, salpetrige Säure liefert eine beständige *Diazo*verbindung, die durch Behandlung mit Natriumacetat in *Phenylosotriazolazimid*

$$C_6H_5N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=}C{-}NH}{N{=}\dot{C}{-}{-}N}{>}N$$

übergeführt wird, die leicht wieder zu der Diazoverbindung aufgespalten wird (vgl. A. **295**, 129).

n-**Phenyltriazolaldehyd** $C_2H(CHO)N_3C_6H_5$, F. 70⁰, wird aus seinem Oxim, F. 115⁰, erhalten, welches aus Diisonitrosoacetonphenylhydrazon $(HON:CH)_2C:NNHC_6H_5$ entsteht; durch $H_2O$-Abspaltung bildet das Aldoxim: n-Phenylcyantriazol $C(CN)HN_3C_6H_5$, F. 94⁰.

n-**Phenylosotriazolcarbonsäure** $C_2(COOH)HN_3C_6H_5$, F. 192⁰, wird durch Oxydation von n-Phenylmethyltriazol erhalten; sie wird durch Reduction mit Natriumamalgam in Blausäure und Phenylhydrazidoessigsäure zerlegt; über oxydative Abspaltung der Phenylgruppe s. S. 687. n-**Phenylosotriazoldicarbonsäure** $C_2(COOH)_2N_3C_6H_5$, F. 236⁰, aus Phenyldimethyltriazol, gibt leicht ein Anhydrid, F. 184⁰.

Als Benzoderivate von Osotriazolen sind die sog. **Pseudoazimidobenzole** aufzufassen, denen man ähnliche Constitution zuschreibt wie den Indazolen (S. 665):

$$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{\dot{N}}{>}NR \text{ od. } C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/CH\backslash}{\backslash\!\!\backslash N/}NR, \quad C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{\dot{N}}{>}NR \text{ od. } C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/N\backslash}{\backslash\!\!\backslash N/}NR$$

Indazole — Pseudoazimide.

Pseudoazimide entstehen 1. aus o-Amidoazoverbindungen durch Oxydation (vgl. B. **25**, 901; **27**, 2374 u. a. O.). Die Condensation kann auch mittelst Thionylchlorid (B. **28**, 2201) bewirkt werden. — Ist die Amidogruppe substituirt, so entstehen durch die Oxydation Ammoniumhydroxydverbindungen (B. **20**, 1174; **28**, 328); bisher sind derartige Verbindungen nur aus Basen der Naphtalinreihe gewonnen worden; durch Reductionsmittel kann diese Reaction leicht rückläufig gemacht werden:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\N:NC_6H_5\end{cases}\xrightarrow{O}C_6H_4\begin{cases}N\\\dot{N}\end{cases}{>}NC_6H_5; \quad C_{10}H_6\begin{cases}NHC_6H_5\\N:NC_6H_5\end{cases}\xrightarrow{O}C_{10}H_6\begin{cases}N(OH)(C_6H_5)\\\dot{N}-\,-\,-\end{cases}{>}NC_6H_5.$$

Aus o-Anilidonaphtalinazobenzoësäure entsteht das betaïnartige Anhydrid:

$$\begin{array}{l}C_6H_5N\quad O\text{———}\\ \quad\;/\;\backslash\\ C_{10}H_6{-}N{-}NC_6H_4CO\end{array}$$

(B. **28**, 333).

2. o-Nitroazokörper liefern bei vorsichtiger Reduction (Schwefelnatrium) zunächst Azimidooxyde oder Aznitrosoverbindungen, welche auch aus o-Nitrohydrazobenzolen durch $H_2O$-Abspaltung mittelst Eisessig u. a. entstehen (J. pr. Ch. [2] **60**, 104; B. **32**, 3266). Durch Reduction mit $SnCl_2$ und Salzsäure liefern diese Oxyde leicht die Azimide (B. **36**, 3822; C. 1903 II, **204**):

$$\left.\begin{array}{l}C_6H_4\begin{cases}NO_2\\N:NC_6H_5\end{cases}\\ C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NH.NHC_6H_5\end{cases}\end{array}\right\}\rightarrow C_6H_4\begin{cases}(NO)\\\dot{N}\end{cases}{>}NC_6H_5\longrightarrow C_6H_4\begin{cases}N\\\dot{N}\end{cases}{>}NC_6H_5.$$

n-**Phenyl-ψ-azimidobenzol** $C_6H_4(N_3)C_6H_5$, F. 109⁰, Oxyd $C_6H_4(N_3O)C_6H_5$, F. 72⁰. n-**Phenyl-ψ-azimidotoluol** $CH_3.C_6H_3(N_3)C_6H_5$, F. 98⁰, Oxyd F. 142⁰. n,p-**Phenol-** und n,α-**Naphtolazimidobenzol**, F. 217—219⁰ und F. 204⁰ (J. pr. Ch. [2] **67**, 580).

Ueber den Abbau des n-Phenyl-ψ-azimidobenzols unter Spaltung des Benzoringes zu Carbonsäuren der Osotriazolreihe s. J. pr. Ch. [2] **58**, 244.

**12. Pyrro**[ab]**diazole** $\overset{(\beta)}{CH}=\overset{(\alpha)}{CH}>NR(n)$ / $\dot{N}=N$: Der Stammkörper dieser Gruppe, das Pyrro[ab]diazol ist von dem Osotriazol oder v-Triazol nicht zu unterscheiden (s. S. 687), ebensowenig wie die einfachen Carbonsäuren beider Gruppen. N-Substituirte Pyrro[ab]diazole sind nach folgenden Methoden gewonnen worden: 1. Einwirkung von Diazobenzolimid (S. 126) auf α-Acetylencarbonsäureester für sich oder auf β-Ketonsäureester mit Natriumalkoholat (vgl. die analoge Bldg. d. Pyrazole mit Diazoessigester S. 655):

$$C_6H_5N\langle N{=}N + CCO_2R \equiv CCO_2R \rightarrow C_6H_5N{-}CCO_2R \,|\, N{:}N.CCO_2R, \quad C_6H_5N\langle N{=}N + COCH_3 \,|\, CH_2CO_2R \rightarrow C_6H_5N{-}CCH_3 \,|\, N{:}N.CCO_2R;$$

auch mit Malonestern und sogar mit Essig- und Propionsäureester, sowie auch mit Cyanessigester und Benzylcyanid vereinigt sich Diazobenzolimid zu Oxy- und Amino-pyrro[ab]diazolen (B. **35**, 4041).

2. Durch Einwirkung von $NH_3$, Hydrazinen, Semicarbazid oder Hydroxylamin auf Furo[ab]diazole (*Diazoanhydride* S. 697) entstehen Pyrro[ab]diazole (A. **325**, 152; B. **36**, 3612):

$$\begin{matrix}CO_2RC{:}C(CH_3) \\ \dot{N}{=}N\end{matrix}>O \xrightarrow{NH_2X} \begin{matrix}CO_2RC{:}C(CH_3) \\ \dot{N}{=}N\end{matrix}>NX.$$

3. Aus Azimidobenzolen (*Benzopyrro*[ab]*diazolen* S. 690) entstehen durch Abbau des Benzoringes Pyrro[ab]diazolcarbonsäuren:

$$NH_2C_6H_3\left\{\begin{matrix}N(C_6H_5) \\ {-}N\end{matrix}\right.>N \rightarrow \begin{matrix}CO_2HC\;N(C_6H_5) \\ CO_2H\ddot{C}{-}N\end{matrix}>N, \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}N(OH) \\ {-}N\end{matrix}\right.>N \rightarrow \begin{matrix}CO_2HC.N(OH) \\ CO_2H\ddot{C}{-}N\end{matrix}>N;$$

aus Azimidobenzolen, die an den N-Atomen nicht substituirt sind, entstehen durch den Abbau Pyrrodiazoldicarbonsäuren, die durch $CO_2$-Abspaltung v-Triazol (s. oben S. 686 und 687) geben (B. **26**, 2736; **35**, 1038; A. **311**, 276; **313**, 251).

**n-Phenylpyrro**[ab]**diazol** $C_2H_2N_3(C_6H_5)$, F. 56⁰. **n-Phenyl-α-methylpyrro**[ab]**diazol**, F. 64⁰, **n,α-Diphenylpyrro**[ab]**diazol**, F. 114⁰, entstehen leicht aus ihren Carbonsäuren durch Erhitzen.

Carbonsäuren: **Pyrrodiazoldicarbonsäure**, v-*Triazoldicarbonsäure* $(CO_2H)_2C_2N_3H$, F. 200⁰, gibt durch Abspaltung von $2CO_2$ v-Triazol; sie entsteht durch Oxydation von Azimidotoluol, von n-Aminophenylpyrro[ab]diazoldicarbonsäure und von **α-Methylpyrrodiazol-β-carbonsäure**, F. 220⁰ u. Z., deren Ester aus Acetessigesterdiazoanhydrid (S. 697) durch Kochen mit alkohol. Ammoniak entstehen. — **n-Phenyl-α-methylpyrro**[ab]**diazolcarbonsäure** $(CH_3)(CO_2H)C_2N_3(C_6H_5)$, F. 148⁰, aus Diazobenzolimid und Acetessigester (s. oben) gibt durch Erhitzen Phenylmethylpyrrodiazol, das durch Oxydation **m-Phenylpyrro**[ab]**diazol-α-carbonsäure**, F. 176⁰ u. Z., liefert; die durch Oxydation der Phenylmethylpyrrodiazolcarbonsäure entstehende **n-Phenylpyrro**[ab]**diazoldicarbonsäure**, F. 150⁰, welche auch aus Acetylendicarbonsäureester mit Diazobenzolimid, sowie aus n-Phenylazimidoaminobenzol durch Oxydation gewonnen wurde, gibt durch kurzes Erhitzen **n-Phenylpyrro**[ab]**diazol-β-carbonsäure**, F. 151⁰.

C-Oxy- und Aminopyrro[ab]diazole: **n-Phenyl-α-oxypyrro**[ab]**diazol** $(HO)C_2HN_3(C_6H_5)$, F. 119⁰, sodalöslich, entsteht aus Diazobenzolimid und Essigester, sowie aus **n-Phenyl-α-oxypyrro**[ab]**diazolcarbonsäure** schon beim Erwärmen mit Wasser; die Ester dieser Säure, aus Diazobenzolimid und Malonester, Aethyl-

ester $\overset{C_2H_5OCOC:C(OH)}{\underset{\dot{N}=N}{}}>NC_6H_5$, F. 74°, reagiren stark sauer, durch Kochen mit Wasser werden sie in die isomeren Ketonformen, α-**Phenylpyrrodiazoloncarbonsäureaethylester** $\overset{C_2H_5OCOCH.CO}{\underset{\dot{N}=N}{}}>NC_6H_5$, F. 83°, umgewandelt; auch von der freien Säure ist die *Enol*- und die *Keto*form bekannt; letztere wird durch Erhitzen mit conc. HCl in $N_2$ und Chloracetanilid $ClCH_2CONHC_6H_5$ zerlegt. **n-Phenyl-α-oxy-β-methylpyrro[ab]diazol**, aus Methylmalonester, α-Methylacetessigester oder Propionsäureester mit $C_6H_5N_3$ und Na-alkoholat, wird durch $MnO_4K$ zu Brenztraubensäureanilid $C_6H_5NH.COCOCH_3$ gespalten. **α-Oxy-β-acetylpyrro[ab]diazol** $(COCH_3)(OH)C_2N_3H$, F. 129° u. Z., aus Acetessigesterdiazoanhydrid mit $NH_3$ in der Kälte (A. **325**, **154**).

**N-Phenyl-α-aminopyrro[ab]diazol**, F. 139°, aus seiner Carbonsäure, F. 142°, deren Ester aus Cyanessigester und $C_6H_5.N_3$ entstehen. **n,β-Diphenyl-α-aminopyrro[ab]diazol**, F. 169°, aus Benzylcyanid und $C_6H_5N_3$.

N-Amino- und n-Oxypyrro[ab]diazole: **n-Amino-α-methylpyrro[ab]diazol** $(CH_3)C_2HN_3(NH_2)$, F. 70°, aus seiner Carbonsäure, welche aus dem Condensationsproducte des Acetessigesterdiazoanhydrids mit Semicarbazid durch Verseifen entsteht (B. **36**, 3612). **n-Anilino-α-methyltriazol** und seine Carbonsäure entstehen aus Acetessigesterdiazoanhydrid mit Phenylhydrazin etc. (A. **325**, 156). **n-Oxy-α-methylpyrro[ab]diazolcarbonsäure**, Zp. 205°, ist eine zweibasische Säure, ihre Ester entstehen aus Acetessigesterdiazoanhydrid mit Hydroxylamin; sie gibt durch Oxydation **n-Oxypyrro[ab]diazoldicarbonsäure** $(CO_2H)_2C_2N_3(OH)+2H_2O$, welche auch durch Oxydation von Benzazimidol (S. 691) erhalten wurde (A. **325**, 162).

Benzopyrro[ab]diazole oder **Azimidobenzole** entstehen aus o-Diaminen mit salpetriger Säure (S. 106):

$$C_6H_4<{NH_2 \atop NH_2} \longrightarrow \left(C_6H_4<{N{=}NOH \atop NH_2}\right) \longrightarrow C_6H_4<{N \atop NH}>N$$

o-Phenylendiamin . o-Aminodiazobenzol Azimidobenzol.

Bei substituirtem Benzolkern treten n-substituirte Azimidobenzole in zwei durch Stellung der NR-Gruppe zum Benzolsubstituenten bedingten Isomeren auf: ein Beweis für die unsymmetrische Structur der substituirten Azimidobenzole. Bei freier NH-Gruppe aber scheint sich immer nur eine bevorzugte Lage des H-Atoms einzustellen (vgl. Uramidoazimidobenzoësäuren S. 267 und A. **291**, 313). Die Azoïmidobenzole zeigen nicht mehr die Unbeständigkeit der Diazo- oder Diazoamidoderivate, sondern lassen sich unzersetzt destilliren; der Imidwasserstoff kann durch Alkyle ersetzt werden, die tertiären Basen geben mit Jodalkyl Jodide von Ammoniumbasen, von welchen man einige auch synthetisch aus Monalkylphenylendiaminen mit $N_2O_3$ erhält (B. **31**, 1460). n-Oxyderivate der Azimidobenzole, **Azimidole**, entstehen aus o-Nitrophenylhydrazinen mit Alkali (B. **27**, 3381; **29**, R. 790; A. **311**, 331):

$$C_6H_4<{NH{-}NH_2 \atop NO_2} \longrightarrow C_6H_4<{N(OH) \atop N}>N.$$

**Azimidobenzol** $C_6H_4(N_3H)$, F. 98°, isomer mit Diazobenzolimid (S. 126). **[2]n-Phenylazimido[4]aethoxybenzol**, F. 108°. **[2]n-Phenylazimido[5]aethoxybenzol**, F. 99° (vgl. J. pr. Ch. [2] **58**, 97). **n-Tolylazimidotoluol** $C_7H_6(N_3.C_7H_7)$, F. 95°, aus o-Amidoditolylamin (B. **25**, 1023) ist isomer mit n-*Tolyl-ψ-azimidotoluol* (S. 688), F. 126°.

**Benzazimidol** $C_6H_4(N_3OH)$, F. 157°, aus o-Nitrophenylhydrazin mit Alkali (s. o.), ist eine ziemlich starke Säure, mit Jodaethyl gibt es das Jodaethylat des n-Aethylazimidobenzols, durch Reduction mit HJ-Säure: Azimidobenzol, durch Oxydation mit $MnO_4K$: n-Oxypyrro[ab]diazoldicarbonsäure (S. 690).

## 18. Sym-**Triazole:**

**Pyrro-[ab₁]- und -[bb₁]-diazole:** $\begin{matrix}(3)\,CH{=}N\,(2) \\ (4)\,\dot{N}{=}CH\,(5)\end{matrix}{>}NR\ (1)$ und $\begin{matrix}N{=}CH \\ \dot{N}{=}CH\end{matrix}{>}NR.$

Bei den Stammkörpern dieser beiden Gruppen von Pyrrodiazolen und den Derivaten mit nicht substituirter Imidgruppe ist nicht sicher festgestellt, von welcher Form sie sich ableiten (vgl. S. 686). Bei den n-phenylirten Derivaten lässt sich jedoch ihre Zugehörigkeit zu der einen oder andern Gruppe von Pyrrodiazolen aus ihren Synthesen ersehen:

Bildungsweisen: 1. *Hydrazidine* oder *Amidrazone* (vgl. S. 150, 254): $RC{<}^{NNH_2}_{NH_2}$ geben mit Carbonsäureanhydriden Acidylderivate, welche unter Wasseraustritt in Triazole übergehen:

I. $RC{<}^{N-NH_2}_{NH.COCH_3} \rightarrow RC{<}^{N-NH}_{N{=}\dot{C}CH_3}$ oder $RC{<}^{N——N}_{NH-\ddot{C}CH_3}$

II. $RC{<}^{NNHC_6H_5}_{NHCOCH_3} \rightarrow RC{<}^{N-NC_6H_5}_{N{=}\dot{C}CH_3}$;

analog reagiren die Hydrazidine auch mit Aldehyden und Ketonen.

a) In dieser Weise sind Triazole zuerst von Bladin aus Säurederivaten des *Dicyanphenylhydrazins* $CN.C(NH_2){:}NNHC_6H_5$ dargestellt worden (B. **18**, 1544; **25**, 183); ähnliche Condensationen zeigen: *Amidoguanidin* $NH_2C{<}^{NNH_2}_{NH_2}$, *Phenylamidrazonmethylketon* $CH_3COC{<}^{NNHC_6H_5}_{NH_2}$ u. a. m. (B. **26**, 2598, 2782; **27**, 989, 3273; A. **303**, 33).

b) *Acidylthiosemicarbazide* $HS.C(NH_2){:}NNHCOR$ geben beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Mercaptotriazole, die durch Oxydation in Triazole übergehen (B. **29**, 2483):

I. $\begin{matrix}HS.C{=}N.NH \\ H_2\dot{N}\quad \dot{C}HO\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}HS.C{=}N \\ \dot{N}{=}CH\end{matrix}{>}NH$ oder $\begin{matrix}HS.C{=}N \\ \dot{N}H.CH\end{matrix}{\geqslant}N$

II. $\begin{matrix}HS.C{=}N.NH \\ RH\dot{N}\quad \dot{C}HO\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}HS.C{=}N \\ R\dot{N}-CH\end{matrix}{\geqslant}N.$

c. Beim Erhitzen von *Säureamiden* mit *Säurehydraziden*, oder noch einfacher von Säureamiden (2 Mol.) mit HCl-Hydrazinen (1 Mol.) entstehen, wahrscheinlich ebenfalls unter Zwischenbildung von Acidylhydrazidinen, Triazole (B. **27**, R. **801**; Gaz. chim. ital. **26**, II, 413):

I. $HC{<}^{NHNH_2}_{O} + NH_2CHO \rightarrow HC{<}^{NHNH_2}_{NCHO} \rightarrow HC{<}^{NH-N}_{N——CH}$ od. $HC{<}^{N-\!\cdot N}_{NH-CH}$

II. $HC{<}^{NHNH_2}_{O} + NH(C_6H_5)CHO \rightarrow HC{<}^{N——N}_{N(C_6H_5).CH}$.

2. Mit dieser Gruppe von Synthesen ist die Bildung von Triazolen (wahrscheinlich Pyrro[bb₁]diazolen) aus sym. *Diacidylhydrazinen* mittelst Chlor-

zinkammoniak verwandt; vgl. die analogen Synthesen der Furo- und Thio[bb$_1$]diazole (S. 696, 698), sowie das Schema der Azolsynthesen (S. 648) (B. **32**, 797):

$$\begin{matrix} NH_COCH_3 \\ \dot{N}H_COCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix} N{=}C(CH_3) \\ \dot{N}{=}C(CH_3) \end{matrix}{>}NH\ (?).$$

3. Aus Triazolonen und Urazolen (S. 694) entstehen Triazole durch Destillation mit $P_2S_5$, wobei sich als Zwischenproducte geschwefelte Triazole bilden (B. **25**, 225; **27**, R. 408; C. 1899 I, 617):

$$\text{Phenylmethyl-triazolon}\ \begin{matrix} CO_NH \\ \dot{N}{=}C(CH_3) \end{matrix}{>}NC_6H_5 \xrightarrow{P_2S_5} \begin{matrix} CH\text{——}N \\ \dot{N}{=}C(CH_3) \end{matrix}{>}NC_6H_5\ \text{Phenyl-methyltriazol.}$$

Aus Triazolonen mit $PCl_5$ entstehen Chlortriazole, welche durch Reduction in Triazole übergeführt werden.

4. Schliesslich können Tetrazine, welche einen sechsgliedrigen Ring enthalten, mittelst $N_2O_3$ unter Eliminirung eines N-Atoms in Triazole umgewandelt werden (B. **33**, 58, 455):

$$\begin{matrix} N{=}CH_NH \\ \dot{N}H_CH{=}N \end{matrix} \xrightarrow{N_2O_3} \begin{matrix} N{=}CH \\ \dot{N}{=}CH \end{matrix}{>}NH.$$

Verhalten: Triazole sind gleich den anderen Pyrrodiazolen schwach basische, fast neutrale Körper. Die Platinchloriddoppelsalze verhalten sich ähnlich wie die der Pyrazole (S. 650, Gaz. chim. ital. **26**, II, 417). Der Imidwasserstoff ist durch Metalle ersetzbar. c-Alkyltriazole geben durch Oxydation Triazolcarbonsäuren; in den n-Phenyltriazolen kann die Phenylgruppe, besonders nach Amidirung, durch Oxydation abgespalten werden.

sym-**Triazol** $C_2H_3N_3 = \begin{matrix} N\text{—}CH \\ \mid\ \ H \\ N\text{- -}CH \end{matrix}{>}N$, F. 121°, Kp. 260°, ist eine schwache Base, Platindoppelsalz $(C_2H_3N_3.HCl)_2PtCl_4$, verliert beim Erhitzen 2HCl, Nitrat, F. 138°; Kupfersalz $(C_2H_2N_3)_2Cu$ aus Triazollösung mit Kupfersulfat. Das sym-Triazol entsteht 1. aus Formamid und Formhydrazid, 2. aus Urazol (S. 694) mit $P_2S_5$, 3. aus Dihydrotetrazin mit $N_2O_3$, 4. aus seiner Carbonsäure (A. **303**, 55), 5. aus Mercaptotriazol durch Oxydation mit $H_2O_2$ (B. **29**, 2485), 6. aus n-Phenyl-pyrro[bb$_1$]diazol sowohl als aus den n-Phenyl-pyrro-[ab$_1$]diazol durch oxydative Abspaltung der Phenylgruppen (C. 1902 I, 426).

c-**Methyltriazol**, F. 94°, aus 1-Phenyl-3-methylpyrro[ab$_1$]diazol durch Abspaltung der $C_6H_5$-Gruppe (B. **25**, 225). c-**Phenyltriazol** aus Phenyltriazolon mit $P_2S_5$ (C. 1901 II, 126). c-**Dimethyltriazol**, F. 142°, Kp.$_{19}$ 159°, c-**Diphenyltriazol**, F. 188°, und c-**Difuryltriazol** $(C_4H_3O)_2C_2N_3H$, F. 185°, sind nach den Bildungsweisen 1a und 2 (S. 691) dargestellt worden. Das c-Diphenyltriazol entsteht auch aus c-Phenyltetrazol (S. 702) durch Erhitzen.

Pyrro[bb$_1$]diazole: n-**Phenylpyrro[bb$_1$]diazol**, F. 121°, aus Formhydrazid und Formanilid (S 88) wirkt physiologisch dem Strychnin ähnlich (C. 1901 II, 125). n-**Methylpyrro[bb$_1$]diazol**, F. 121°, aus seinem Mercaptan mit $H_2O_2$ (S. 693). n,c-**Diphenylpyrro[bb$_1$]diazol**, F. 142°, aus seinem Mercaptan (B. **29**, 2919).

Pyrro[ab$_1$]diazole: 1(n)-**Methylpyrro[ab$_1$]diazol** (?), F. 20°, Kp. 183°, aus $\beta$-Triazol mit Jodmethyl (C. 1901 II, 125). 1(n)-**Phenylpyrro[ab$_1$]diazol**, F. 47°, Kp. 266°, aus seiner Carbonsäure (S. 693). 1(n).5-**Phenylmethyltriazol**, F. 191°, aus seiner Carbonsäure, 1(n),3-**Phenylmethyltriazol**, F. 87°, Kp. 274°, aus Phenylmethyltriazolon (S. 694) mit $P_2S_5$ (über seine Bildung aus Phenylazoacetaldoxim-n-methylaether (S. 152) durch $H_2O$-Abspaltung s. B. **35**, 752).

1(n),5-**Diphenyltriazol**, F. $91^0$, aus 1,5-Diphenyl-3-chlortriazol mit HJ-Säure und Phosphor. 1(n),3,5-**Triphenyltriazol**, F. $104^0$, aus Benzonitril (2 Mol.), Phenylhydrazin (1 Mol.) und Natrium; diese Reaction verläuft wahrscheinlich unter Zwischenbildung eines Hydrazidins $C_6H_5C(NH)N(C_6H_5).N:C(NH_2)C_6H_5$; substituirte Phenylhydrazine und Benzonitril reagiren ebenso (J. pr. Ch. [2] **67**, 481).

Chlortriazole entstehen aus den Triazolonen durch Erhitzen mit $PCl_5$ und $POCl_3$ auf höhere Temperatur; das Chlor ist in ihnen ähnlich fest wie im Chlorbenzol gebunden und wird erst durch Erhitzen mit HJ + P herausgenommen; c-**Chlortriazol** $C_2ClH_2N_3$, F. $167^0$, und c-**Methylchlortriazol** $C(CH_3)ClN_3H$, F. $147^0$, entstehen aus den Diazoverbindungen der entsprechenden Amidotriazole mit Salzsäure (A. **303**, 33). 1-**Phenyl-5-chlortriazol**, F. $54^0$. 1,5-**Diphenyl-3-chlortriazol**, F. $96^0$. 1-**Phenyl-3,5-dichlortriazol**, F. $94^0$ (B. **29**, 2671; C. 1897 I, 857).

Oxytriazole s. unten: Triazolone.

Mercaptotriazole aus Acidylthiosemicarbaziden (vgl. Bildungsw. 2) geben durch gelinde Oxydation leicht Disulfide, durch stärkere Oxydation unter S-Abspaltung Triazole: **Mercaptotriazol**, F. $216^0$, n-**Methyl-** und n-**Aethylmercaptopyrro[bb$_1$]diazol**, F. $168^0$ und $97^0$ (B. **29**, 2484).

Amidotriazole werden synthetisch aus Säurederivaten des Amidoguanidins $NH_2C(:NH)NHNHCOR$ erhalten (S. 691); sie liefern Diazoverbindungen, welche mit Aminen und Phenolen zu Farbstoffen kuppeln, durch Reduction Triazolhydrazine, durch Oxydation Azotriazole geben: **Amidotriazol** $C(NH_2)H_2N_3$, F. $159^0$, aus Formylamidoguanidin, sowie aus Amidotriazolcarbonsäure; **Amidomethyltriazol** $C_2(CH_3)(NH_2)N_3H$, F. $148^0$ (A. **303**, 33). **Amido-n-phenyltriazol**, F. $150^0$, s. C. 1899 I, 880.

**Anilido-n-phenyltriazol** $C_2H(NHC_6H_5)N_3C_6H_5$, F. $213^0$, bildet sich aus Amidodiphenylguanidin mit Ameisensäure (B. **33**, 1067).

Triazolcarbonsäuren: **Triazol-3-carbonsäure** $C_2H_2(COOH)N_3$, F. $137^0$ u. Z., durch Oxydation aus Methyltriazol und aus n-Amidophenyltriazolcarbonsäure mit $MnO_4K$. 1(n)-**Phenyltriazol-3-carbonsäure** $C_2H(COOH)N_3.C_6H_5$, F. $184^0$, aus Phenylmethylpyrro[ab]diazol, sowie durch Abspaltung von $CO_2$ aus n-**Phenyltriazol-3,5 dicarbonsäure** $C_2(COOH)_2N_3C_6H_5$, welche durch Oxydation von 1-**Phenyl-5-methyltriazol-3-carbonsäure** $C_2(CH_3)(COOH)N_3.C_6H_5$, F. $177^0$, dargestellt wird; letztere bildet sich durch Verseifen ihres Nitrils, des 1-**Phenyl-5-methyl-3-cyantriazols**, F. $109^0$ (aus Dicyanphenylhydrazin mit Acetanhydrid S. 691) oder durch gemässigte Oxydation des 1-**Phenyl-5-methyl-3-acetyltriazol**, F. $89^0$ (aus Phenylamidrazonmethylketon mit Acetanhydrid S. 691).

**Amidotriazolcarbonsäure** $C(NH_2)(COOH)N_3H$, F. $182^0$ (unter $CO_2$-Abspaltung), entsteht aus Oxalylamidoguanidin und liefert eine Diazotriazolcarbonsäure, die beim Erwärmen mit Alkohol Triazol gibt (A. **303**, 51).

Bistriazole werden aus Cyanhydrazin und -phenylhydrazin (B. **26**, 2389) mit Säuren (bez. deren Anhydriden) gewonnen (B. **21**, 3063; **30**, 1194):

$$\underset{\text{Cyanphenylhydrazin}}{\begin{matrix} C_6H_5.NH-N \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>C-C\!\!<\!\!\begin{matrix} N-NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}} + (CH_3CO)_2O \rightarrow \underset{\text{Bisphenylmethyltriazol.}}{C_6H_5N\!\!<\!\!\begin{matrix} -N=C-C=N- \\ C(CH_3)=N \quad N=C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5}$$

**Bistriazol** $(C_2H_2N_2)_2$, aus Cyanhydrazin und Ameisensäure, ist eine über $300^0$ sublimirende Verbindung.

**Triazolone**, Ketoderivate von Dihydrodiazolen, welche auch in tautomerer Form als Oxytriazole reagiren (vgl. Pyrazolone S. 658 und C. 1897 II, 269), entstehen:

1. Aus Acetylurethan mit Phenylhydrazinen (Andreocci B. **22**, R. 737):

$$\begin{matrix}CH_3CO\\ \dot{N}H-COOR\end{matrix} + NH_2NHC_6H_5 \rightarrow \begin{matrix}CH_3C - - =N\\ \dot{N}H-CO\end{matrix}>NC_6H_5 \text{ oder } \begin{matrix}CH_3C=\!=\!=N\\ \dot{N}=C(OH)\end{matrix}>NC_6H_5;$$

die Reaction erinnert an die Bildung des Phenylmethylpyrazolons aus Acetessigester und Phenylhydrazin: Acetylurethan ist Acetessigester, in welchem die $CH_2$-Gruppe durch NH ersetzt ist.

2. Isomere 1,3-Triazolone entstehen aus Säurederivaten des Phenylsemicarbazids durch Erwärmen mit verdünnter Alkalilauge (B. **29**, 1946; **31**, 378):

$$C_6H_5N<\begin{matrix}COCH_3\\ NHCONH_2\end{matrix} \rightarrow C_6H_5N<\begin{matrix}C(CH_3):N\\ NH-\!\!-\dot{C}O\end{matrix} \text{ oder } C_6H_5N<\begin{matrix}C(CH_3):N\\ N=\!=\!=\dot{C}(OH)\end{matrix}.$$

3. Durch Einwirkung von sym-Acidylphenylhydrazinen auf Carbaminsäurechlorid entstehen Carbaminsäurederivate von Triazolonen oder Oxytriazolen, aus denen die letzteren durch Verseifen gewonnen werden. Die Reaction versagt beim Benzoylphenylhydrazin, tritt aber beim Hexahydrobenzoylphenylhydrazin wieder ein (B. **36**, 1092):

$$\begin{matrix}NH.CHO\\ C_6H_5\dot{N}H\end{matrix} + 2NH_2COCl \rightarrow \begin{matrix}N=CH\\ C_6H_5\dot{N}-CO\end{matrix}>N.CONH_2 (?) \rightarrow \begin{matrix}N=CH\\ C_6H_5\dot{N}-CO\end{matrix}>NH.$$

4. Schliesslich gewinnt man Triazolone auch durch Condensation von Aldehyden mit Semicarbaziden bei Gegenwart eines Oxydationsmittels oder mit Phenylazocarbamiden oder Azodicarbonamid (C. 1898 II, 199; 1900 I, 818):

$$C_6H_5NH.NH.CO.NH_2 \rightarrow C_6H_5N:NCONH_2 + C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5N<\begin{matrix}NH-\!\!-CO\\ C(C_6H_5):\dot{N}\end{matrix}.$$

Entsprechend ihrer Formulirung als Oxytriazole reagiren die Triazolone meist als Säuren, mit $P_2S_5$ geben sie Triazole, mit $PCl_5$: Chlortriazole.

**1,3-Triazolon**, 1,3-*Oxytriazol* $\dot{N}H.NH.CO.N:\dot{C}H$ oder $\dot{N}H.N:C(OH).N:\dot{C}H$, F. 234°, wird aus Acetonsemicarbazon und Ameisensäure, sowie aus Oxytriazolcarbonsäure gewonnen, welche aus Diazotriazolcarbonsäure (S. 693) mit verdünnter Schwefelsäure entsteht (B. **31**, 2444); es ist eine Säure. **1-Phenyl-3-triazolon** aus Phenylsemicarbazid und Ameisensäure, sublimirt und schmilzt bei sehr hoher Temperatur. **1-Phenyl-5-triazolon,** F. 183°, wird aus Formylphenylhydrazid mit Carminsäurechlorid (s. o.) sowie aus seiner Carbonsäure, der **1-Phenyl-5-triazolon-3-carbonsäure** erhalten, welche durch Oxydation mit $MnO_4K$ aus **1-Phenyl-3-methyl-5-triazolon,** F. 167°, Kp. über 300°, entsteht (B. **24**, R. 203); letzteres wird auch aus Acetphenylhydrazid mit $NH_2.COCl$ gewonnen. **c-Phenyltriazolon** $C_6H_5\dot{C}:N.NH.CO.\dot{N}H$ oder $C_6H_5\dot{C}:N.CONH.\dot{N}H$, F. 322°, entsteht durch Erhitzen von Benzalsemicarbazon mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung (C. 1900 I, 818).

Diketoderivate des Tetrahydrotriazols sind die **Urazole,** welche durch Erhitzen von Harnstoff und Harnstoffderivaten, wie Allophansäureester, Biuret u. s. w., mit Hydrazinsalzen entstehen:

$$\text{Biuret } \begin{matrix}CO_NH_2\\ \dot{N}H_CO_NH_2\end{matrix} \xrightarrow[-2NH_3]{NH_2.NH_2} \begin{matrix}CO_NH\\ \dot{N}H_CO\end{matrix}>NH \text{ Urazol.}$$

**Urazol,** 3,5-*Diketotriazolidin* $C_2H_3O_2N_3$, F. 244°, entsteht auch aus Hydrazodicarbonamid $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$ (A. **283**, 16); Urazol ist eine starke einbasische Säure, durch Destillation mit $P_2S_5$ bildet es Triazol. Ueber Spaltung des Urazols beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu Tetracetylhydrazin s. C. 1898 I, 38. **1-Phenylurazol** $C_6H_5\dot{N}_NH_CO_NH_\dot{C}O$ (oder tautomere Enolformeln) (B. **36**, 3139), F. 263°, wird aus Harnstoff und

Phenylhydrazin, aus Phenylsemicarbazidocarbonsäureester (B. **29**, 829; **37**, 618), aus Phenylhydrazidooxalhydroxamsäure $H_2N_C(:NOH)_CONHNHC_6H_5$ durch Beckmannsche Umlagerung (A. **295**, 136) sowie aus Phenylurazin mit $N_2O_3$ gewonnen (vgl. Bildungsweise 4 der Triazole S. 692 und B. **33**, 455). Es gibt mit Jodmethyl Dimethylphenylurazol, F. 90⁰. Das isomere 3-Phenylurazol $C_6H_5N_CO_NH_NH_CO$, F. 203⁰, gewinnt man aus Hydrazodicarbonamid mit HCl-Anilin (l. c.).

Thio- und Imidoderivate des Urazol werden aus den entsprechenden Thioharnstoff- und Guanidinderivaten des Hydrazins erhalten (B. **29**, 2506; **32**, 1081):

**Thiourazol** NH.CO.NH.CS.NH, F. 177⁰, aus Hydrazothiodicarbonamid $NH_2CS.NH.NH.CONH_2$. **1-Phenyl-3-thiourazol**, F. 195⁰ (B. **36**, 3151). **1-Phenyl-2-thio-3-methylurazol** tritt in zwei desmotropen Formen, $\begin{matrix} C_6H_5N_CS \\ \vert \\ HN_CO \end{matrix} \!>\! NC_6H_5$, F. 212⁰, und $\begin{matrix} C_6H_5N\text{——}C(SH) \\ \vert \quad O< \\ N\text{==}C \end{matrix} \!>\! NC_6H_5$, F. 163⁰, auf (B. **35**, 974). **Dithiourazol** NH.CS.NH.CSNH, F. 245⁰ u. Z., und **Imidothiourazol** NH.CS.NH.C(NH).NH, F. 222⁰, entstehen nebeneinander durch Einwirkung starker Salzsäure auf Hydrazodithiodicarbonamid (B. **29**, 2506). **1-Phenyl-3,5-dithiourazol**, F. 181⁰ (B. **37**, 184), **Diimidourazol, Guanazol** NH.C(NH).NH.C(NH).NH, F. 206⁰, wird aus Dicyandiamid mit Hydrazin gewonnen (B. **27**, R. 583):

$$\text{Dicyandiamid}\ \begin{matrix} C\vdots N \\ NH_C{=}NH \end{matrix}\!\!\diagup NH_2 + NH_2NH_2 \longrightarrow \begin{matrix} HN{:}C_NH \\ HN_C(NH) \end{matrix}\!>\!NH\ \text{Guanazol.}$$

## 14. Furazane oder Furo[aa₁]-diazole: $\begin{matrix} CH{=}N \\ CH{=}N \end{matrix}\!>\!O$.

Die Furazane oder *Azoxazole*, *Furo*-[aa₁]-*diazole* entsprechen den Osotriazolen. Wie diese aus den Osazonen (S. 687), so entstehen die Furazane aus Glyoximen, den Dioximen von o-Diketonen, oder deren Oxydationsproducten, den Glyoximhyperoxyden (B. **28**, 69) mit Alkalien:

$$\begin{matrix} C_6H_5.C{=}NOH \\ C_6H_5.C{=}NOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C{=}N_O \\ C_6H_5.C{=}N_O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C{=}N \\ C_6H_5.C{=}N \end{matrix}\!>\!O$$

Benzildioxim — Diphenylglyoximhyperoxyd — Diphenylfurazan.

Aehnlich wie bei den Isoxazolen oder Furo[a]monazolen (S. 668) sind diejenigen Furazanderivate, in welchen die H-Atome der beiden Methingruppen substituirt sind, beständige Körper; ist eine der Gruppen frei, so tritt leicht Umlagerung in Nitrile von α-Ketonsäureoximen ein. Die Alkylfurazane lassen sich zu Furazancarbonsäuren oxydiren.

**Phenylfurazan** $C_2H(C_6H_5)N_2O$, F. 30⁰, leicht flüchtig, entsteht aus Phenylglyoximdiacetat mit Soda und lagert sich durch Natronlauge leicht in das Oxim des Benzoylcyanids um: $\begin{matrix} C_6H_5C{=}N \\ HC{=}N \end{matrix}\!>\!O \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5C{=}NOH \\ CN \end{matrix}$ (B. **24**,

3503); gegen Säuren ist es beständig. **Dimethylfurazan** $C_2(CH_3)_2N_2O$, F. —7°, Kp. 156°, wird aus Dimethylglyoxim beim Erhitzen mit $NH_3$ auf 160—170° gewonnen; ebenso entsteht **Methylaethylfurazan** $C_2(CH_3)(C_2H_5)N_2O$, Kp. 170°, aus Methylaethylglyoxim. **Diphenylfurazan** $C_2(C_6H_5)_2N_2O$, F. 94° (S. 501), lagert sich bei längerem Erhitzen in das isomere Dibenzenylazoxim (s. u.) um (A. **264**, 180). **Dibenzoylfurazan** $C_2(COC_6H_5)_2N_2O$, F. 118°, aus Dibenzoylglyoximhyperoxyd (B. **26**, 529) (S. 514).

**Furazancarbonsäure** $C_2H(COOH)N_2O$, F. 107°, wird durch Oxydation von **Furazanpropionsäure**, dem Anhydrid der Dioximidovaleriansäure (s. Bd. I) erhalten; **Methylfurazancarbonsäure** $C_2(CH_3)(COOH)N_2O(+H_2O)$, F. 74° (39°), und **Furazandicarbonsäure** $C_2(COOH)N_2O$, F. 178° u. Z., entstehen aus Dimethylfurazan mit $MnO_4K$; die Dicarbonsäure geht, wie die Monocarbonsäure, schon beim Kochen mit Wasser leicht in Cyanoximidoessigsäure über.

Ueber eine **Oxyfurazancarbonsäure** s. B. **28**, 723.

**Benzo-, Naphto-, Phenanthrofurazane** u. a. sind aus o-Dioximen der Benzol-, Naphtalin- und Phenanthrenreihe erhalten worden (vgl. auch B. **29**, R. **790**)

### 15. Azoxime oder Furo[ab1]diazole: $\begin{matrix}CH{=}N \\ \dot{N}{-}CH\end{matrix}{>}O$.

Die Azoxime, *Furo[ab1]diazole* entsprechen den Pyrro[ab1]diazolen, wie diese aus Amidrazonen (S. 691), entstehen die Azoxime:

1. Aus Amidoximen mit Carbonsäuren (deren Chloriden oder Anhydriden:

$$\text{Aethenyl-amidoxim}\ \begin{matrix}CH_3C{=}NOH \\ | \\ NH_2\end{matrix} + C_6H_5COOH \longrightarrow \begin{matrix}CH_3.C{=}N \\ | \\ N{=}C.C_6H_5\end{matrix}{>}O\ \text{Aethenyl-benzenyl-azoxim.}$$

Mit Aldehyden der Fettreihe bilden die Amidoxime *Hydrazoxime*, die leicht unter H-Abspaltung Azoxime liefern; mit $COCl_2$ und $CSCl_2$ entstehen *Carbonylazoxime* (Furo[ab1]diazolone) und *Azoximthiocarbinole* (Furo[ab1]diazolthione) (B. **19**, 1487; **22**, 2422; **28**, 2231).

2. Ferner entstehen Azoxime aus Glyoximen oder Furazanen (s. o.) durch Beckmann'sche Umlagerung (S. 501) (B. **27**, R. 800):

$$\underset{\text{Benzildioxim}}{\begin{matrix}C_6H_5.C{=}NOH \\ | \\ C_6H_5.C{=}NOH\end{matrix}} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5{-}C{=}NOH \\ | \\ NH{-}CO.C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{Dibenzylazoxim.}}{\begin{matrix}C_6H_5.C{=}N \\ | \\ N{=}C.C_6H_5\end{matrix}{>}O}$$

**Diaethenylazoxim** $C_2(CH_3)_2N_2O$ (B. **17**, 2755) ist ein sehr leicht flüchtiger Körper. **Aethenylbenzenylazoxim** $C_2(CH_3)(C_6H_5)N_2O$, F. 41°. **Dibenzenylazoxim** $C_2(C_6H_5)_2N_2O$, F. 108°, Kp. 290°, entsteht auch aus Benzoylbenzimidchlorid mit Hydroxylamin (A. **296**, 284). **Oxalenbisazoximaethenyl** $O{<}\begin{matrix}N{=}C{-}C{=}N \\ C(CH_3){=}\dot{N}\ \ \dot{N}{=}C(CH_3)\end{matrix}{>}O$, F. 165° (B. **22**, 2949).

**Benzenylcarbonylazoxim** $\begin{matrix}C_6H_5C{=}N \\ \dot{N}H{-}CO\end{matrix}{>}O$, F. 198°, und **Benzenylazoximthiocarbinol** $\begin{matrix}C_6H_4C{=}N \\ \dot{N}{=}C(SH)\end{matrix}{>}O$, F. 131°, aus Benzenylamidoxim mit $COCl_2$ und $CSCl_2$.

### 16. Oxybiazole oder Furo[bb1]diazole: $\begin{matrix}N{=}CH \\ \dot{N}{=}CH\end{matrix}{>}O$.

Abkömmlinge des hypothetischen Oxybiazols oder *Furo[bb1]diazols* erhält man aus sym. Diacidylhydrazinen beim Erhitzen für sich oder mit wasser-

entziehenden Mitteln, ähnlich der Bildung der Furfurane aus 1,4 Diketonen (vgl. S. 691, 698; B. **32**, 797; J. pr. Ch. [2] **68**, 130):

$$\begin{matrix} NHCOC_6H_5 \\ \dot{N}HCOC_6H_5 \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} N{=}C(C_6H_5) \\ \dot{N}{=}C(C_6H_5) \end{matrix} > O.$$

**Dimethyloxybiazol**, *Dimethylfuro*[bb₁]*diazol* $N_2(CCH_3)_2O$, Kp. 179⁰, wird aus Diacethydrazid mit Acetanhydrid oder aus Tetracetylhydrazin beim Erhitzen gewonnen; durch Alkalien und Säuren wird es leichter gespalten als die aromatischen Derivate. **Diaethyl-**, **Dipropyl-**, **Diisopropyl-**, **Diisobutyl-furo[bb₁]diazol**, Kp. 198⁰, 227⁰, 209⁰, 232⁰, **Didekyl-** und **Dipentadekyl-furo[bb₁]diazol**, F. 54⁰, $Kp._{22}$ 275⁰, und F. 72⁰, $Kp._{15}$ 215⁰ (J. pr. Ch. [2] **69**, 481 ff.).

**Diphenyloxybiazol**, *Diphenylfuro*[bb₁]*diazol*, *Dibenzylisazoxim*, F. 138⁰, $Kp._{15}$ 231⁰, bildet mit $AgNO_3$ eine schwerlösliche Doppelverbindung. Es entsteht 1. aus Dibenzhydrazid durch Erhitzen (s. o.), ferner 2. aus Dibenzenylhydrazidin mit $N_2O_3$ (A. **297**, 264):

$$\begin{matrix} N{=}C(C_6H_5)NH_2 \\ \dot{N}{=}C(C_6H_5)NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{N_2O_3} \begin{matrix} N{=}C(C_6H_5) \\ \dot{N}{=}C(C_6H_5) \end{matrix} > O,$$

sowie 3. schliesslich analog dem isomeren Dibenzenylazoxim und Diphenylfurazan (s. o.) aus Benzildioxim (A. **252**, 60):

$$\begin{matrix} C_6H_5C{:}NOH \\ C_6H_5\dot{C}{:}NOH \end{matrix} \xrightarrow{PCl_5} \begin{matrix} N{=}C(C_6H_5)Cl \\ \dot{N}{=}C(C_6H_5)Cl \end{matrix} \xrightarrow{NO_2Ag} \begin{matrix} N{=}C(C_6H_5) \\ \dot{N}{=}C(C_6H_5) \end{matrix} > O.$$

Derivate des Dihydrooxybiazols oder Oxybiazolins sind die **Keto-**, **Thio-** oder **Imidooxybiazoline**, welche sich aus Carbonsäure- und Harnstoffabkömmlingen der Phenyl-, Naphtylhydrazine u. s. w. (S. **145**, **147**) mit Phosgen $COCl_2$, Thiophosgen $CSCl_2$ und Phenylisocyanchlorid $CCl_2{:}NC_6H_5$ bilden (B. **23**, 2843; **24**, 4178; **26**, 2870):

$$1.\ \begin{matrix} C_6H_5NH \\ \dot{N}H.COCH_3 \end{matrix} + COCl_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N{-}CO \\ \dot{N}{=}C(CH_3) \end{matrix} > O$$

Acetylphenylhydrazin — n-Phenylmethyloxybiazolon,

$$2.\ \begin{matrix} C_{10}H_7NH \\ \dot{N}HCONH_2 \end{matrix} + CSCl_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_{10}H_7N{-}CS \\ \dot{N}{=}C(NH_2) \end{matrix} > O$$

Naphtylsemicarbazid — n-Naphtylamidothiooxybiazolin,

$$3.\ \begin{matrix} C_6H_5NH \\ \dot{N}H.CHO \end{matrix} + CCl_2{:}NC_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N{-}C{:}(NC_6H_5) \\ \dot{N}{=}CH \end{matrix} > O$$

Formylphenylhydrazin — n-Phenyl-phenylimidooxybiazolin.

Schliesslich entstehen aus Phenylcarbazinsäureestern $C_6H_5NHNH.COOR$ und Phenylthiocarbazinsäureestern $C_6H_5NHNHCOSR$ mit $COCl_2$: Alkoxy- und Alkylthioloxybiazolone (J. pr. Ch. [2] **60**, 38).

Dihydrofurodiazole vgl. auch J. pr. Ch. [2] **67**, 417.

**17.** Der Ring des **Furo**[ab]**diazols** $\begin{matrix} CH{-}O \\ \ddot{C}H{-}N \end{matrix} > N$ findet sich in den **Diazoanhydriden**, welche aus Amino β-diketoverbindungen mit salpetriger Säure entstehen:

$$\begin{matrix} R.CO \\ R'CO.\dot{C}HNH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R.COH\,NOH \\ R'CO.\ddot{C}{-}{-}\ddot{N} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} RC.O.N \\ R'CO.\ddot{C}{-}{-}\ddot{N} \end{matrix}$$

**Diazoacetylacetonanhydrid**, *α-Methyl-β-acetylfuro*[ab]*diazol*, Oel; **Diazobenzoylacetonanhydrid**, *α-Methyl-β-benzoylfuro*[ab]*diazol*, F. 66⁰; **Diazoacetessig-**

**esteranhydrid,** *α-Methylfuro*[ab]*diazolcarbonsäureester,* Kp.$_{12}$ 102—104°, zersetzt sich bei 110° stürmisch. **Diazotetronsäureanhydrid** $O\!<\!\begin{array}{l}CH_2.C.O.N\\ CO.\ddot{C}-\ddot{N}\end{array}$, F. 93°.

Die Furo[ab]diazole sind unbeständiger als die entsprechenden Thio- und Pyrrodiazole (S. 699, 689). Durch Alkalien werden sie gespalten z. Th. unter Bildung von Diazokörpern vom Typus des Diazomethans (S. **600**: Diazoessigsäure, Diazoacetophenon). Beim Kochen mit Wasser erleiden sie $N_2$-Abspaltung und z. Th. Umlagerungen. Mit $NH_3$, Aminen, Phenylhydrazin, Hydroxylamin geben sie unter intermediärer Ringspaltung Pyrro[ab]diazole, mit $H_2S$ ebenso Thio[ab]diazole (A. **325**, 129; B. **36**, 3612):

$$\begin{array}{l}CH_3C_NR\\ CH_3CO\dot{C}-N\end{array}\!>\!N \xleftarrow{NH_2R} \begin{array}{l}CH_3C_O\\ CH_3CO\dot{C}_N\end{array}\!>\!N \xrightarrow{H_2S} \begin{array}{l}CH_3C_S\\ CH_3CO\dot{C}_N\end{array}\!>\!N.$$

**18. Azosulfime** oder **Thio[ab₁]diazole**: $\begin{array}{l}CH{=}N\\ \dot{N}{=}CH\end{array}\!>\!S$ entstehen aus Amidoximen mit Schwefelkohlenstoff (B. **24**, 388):

Benzenyl-amidoxim $\begin{array}{l}C_6H_5C{=}NOH\\ \dot{N}H_2\end{array} \xrightarrow{CS_2} \begin{array}{l}C_6H_5C{=}N\\ \dot{N}{=}C(SH)\end{array}\!>\!S$ Benzenylazosulfimsulfhydrat F. 162°; mit Phenylsenföl entstehen **Azosulfimanilide.**

**Dibenzylazosulfim** $\begin{array}{l}C_6H_5C{=}N\\ \dot{N}{=}C(C_6H_5)\end{array}\!>\!S$ bildet sich durch Einwirkung von Jod oder Persulfat auf Thiobenzamid (B. **25**, 1586; J. pr. Ch. [2] **69**, **44**). **Dibenzenylazoselenim** $\begin{array}{l}C_6H_5C{=}N\\ \dot{N}{=}C(C_6H_5)\end{array}\!>\!Se$, F. 85°, aus Selenbenzamid mit Jod (B. **37**, 2551).

**19.** Abkömmlinge des **Thio[bb₁]diazols** $\begin{array}{l}N{=}CH\\ \dot{N}{=}CH\end{array}\!>\!S$ erhält man analog den Furo- und Pyrro[bb₁]diazolen (S. 696, 691) aus sym. Diacidylhydrazinen durch Erhitzen mit $P_2S_5$ (B. **32**, 797; J. pr. Ch. [2] **58**, **130**):

$$\begin{array}{l}NH_COCH_3\\ \dot{N}H_COCH_3\end{array} \xrightarrow{P_2S_5} \begin{array}{l}N{=}C(CH_3)\\ \dot{N}{=}C(CH_3)\end{array}\!>\!S.$$

**Dimethylthio[bb₁]diazol**, F. 64°, Kp. 203°; **Diphenylthio[bb₁]diazol**, F. 142°, Kp.$_{17}$ 259°, aus Diacet- und Dibenzhydrazid; Homologe vgl. J. pr. Ch. [2] **69**, 158, 381, 481.

Abkömmlinge eines D i h y d r o t h i o[bb₁]d i a z o l s sind die **Thiobiazoline.** Man erhält sie 1. durch Einwirkung von Aldehyden auf Phenylsulfocarbazinsäure (S. 148) oder besser deren Aether (B. **28**, 2635):

$$\begin{array}{l}C_6H_5NH\\ H\dot{N}_CSSH\end{array} + CH_2O \longrightarrow \begin{array}{l}C_6H_5N_CH_2\\ \dot{N}{=}C(SH)\end{array}\!>\!S$$

Phenylsulfocarbazinsäure 2-Phenylthiobiazolinsulfhydrat, F. 112°.

Die so entstehenden Thiobiazolinsulfhydrate bilden sich auch durch Reduction der Dithiobiazolinsulfhydrate (s. S. 699 und J. pr. Ch. [2] **60**, 28), sind stark sauer, gegen Säuren beständig, durch wässerige Alkalien werden sie gespalten. Sie oxydiren sich leicht zu D i s u l f i d e n, welche verschiedene merkwürdige Umsetzungen zeigen (vgl. B. **29**, 2127; J. pr. Ch. [2] **60**, 35; **67**, 246).

2. Aus Thiosemicarbaziden mit Aldehyden entstehen Amidoderivate der Thiobiazoline (B. **30**, 849):

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \quad SH \\ \dot{N}{=}C\!\!\diagup\!(NHC_6H_5) \end{matrix} + OCHC_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N{-}CH(C_6H_5) \\ \dot{N}{=}C(NHC_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!S$$

Diphenylthiosemicarbazid — Anilinophenylthiobiazolin;

analog entsteht aus Benzalthiosemicarbazon durch Oxydation: **Aminophenylthio[ab]diazol**, aus as-Benzal-1,4-diphenylthiosemicarbazon **Diphenylthiobiazolinanil** (B. **34**, 324):

$$\begin{matrix} N{=}CHC_6H_5 \\ \dot{N}{=}C(NH_2)SH \end{matrix} \xrightarrow{O} \begin{matrix} N{=}C(C_6H_5) \\ \dot{N}{=}C(NH_2) \end{matrix}\!\!>\!S, \quad \begin{matrix} N{=}CHC_6H_5 \\ C_6H_5\dot{N}{-}C(NC_6H_5)SH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} N{=}C(C_6H_5) \\ C_6H_5\dot{N}{-}C(NC_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!S.$$

I. Imidothiobiazoline, II. Ketothiobiazoline oder Pseudothiobiazolone und III. Dithiobiazoline werden durch Einwirkung von Carbonsäuren, $COCl_2$ und $CS_2$ auf Thioharnstoff- und Dithiocarbaminsäurederivate von Hydrazinen (vgl. S. 149) gewonnen (Busch, B. **24**, 4190; **27**, 613, 2512; **29**, 2483; J. pr. Ch. [2] **60**, 25):

$$\text{I.} \quad \begin{matrix} NH_2 \quad SH \\ \dot{N}HC\!\!\diagup\!\!{-}(NC_6H_5) \end{matrix} + HCOOH \longrightarrow \begin{matrix} N{=\!=}CH \\ \dot{N}H{-}C(:NC_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!S$$

Phenylthiosemicarbazid — c-Phenylimidothiobiazolin, F. 173°.

**Imidothiobiazolin** (oder *Aminothiodiazol*) S.C(NH).NH.N:CH, F. 191°, aus Formylthiosemicarbazid (B. **29**, 2511). Bemerkenswerth ist, dass die Acidylthiosemicarbazide durch Wasserentziehung mittelst Acetylchlorid Thiobiazoline, durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt aber Mercaptotriazole (S. 693) liefern; vgl. auch das ähnliche Verhalten der *labilen* und *stabilen* Formen der Diacylsemicarbazide bei der Condensation (S. 149 u. B. **32**, 1011).

$$\text{II.} \quad \begin{matrix} C_{10}H_7NH \quad SH \\ \dot{N}{=}C(NH_2) \end{matrix} + COCl_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_{10}H_7N{-}CO \\ \dot{N}{=}C(NH_2) \end{matrix}\!\!>\!S$$

Naphtylsulfosemicarbazid — n-Naphtylamido-ψ-thiobiazolon, F. 250°

$$\text{III.} \quad \begin{matrix} C_6H_5NH \quad SH \\ \dot{N}{=}C(SH) \end{matrix} + CS_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N{-}CS \\ \dot{N}{=}C(SH) \end{matrix}\!\!>\!S$$

n-Phenyldithiobiazolinsulfhydrat, F. 91°.

Das einfachste Dithiobiazolinsulfhydrat, welches man aus Hydrazin und Schwefelkohlenstoff mit alkohol. Kali erhält, ist wahrscheinlich als **Thio[ab]diazoldithiol** $\begin{matrix} N{=}C(SH) \\ \dot{N}{=}C(SH) \end{matrix}\!\!>\!S$, F. 168° u. Z., zu betrachten: es gibt durch Oxydation mit $MnO_4K$ Thiobiazoldisulfosäure $N_2C_2(SO_3H)_2S$. — Durch Oxydation mit Jod liefern die Thiobiazolsulfhydrate Disulfide: Biaz.-S-S-Biaz., welche durch Ammoniak und Amine in eigenartiger Weise gespalten werden unter Bildung sog. Hydrosulfamine Biaz.S $NH_2$, Derivaten eines Thiohydroxylamins $HS.NH_2$; die aromatischen Hydrosulfamine: Biaz. $SNHC_6H_5$ lagern sich um in p-Amidophenylthiole: $NH_2.C_6H_4.S.Biaz.$ Vgl. hierüber und über weitere Umsetzungen der Thiobiazoline: J. pr. Ch. [2] **60**, 25; **61**, 330.

**20. Thio[ab]diazole** $\begin{matrix} (\beta) \; (\alpha) \\ CH{=}CH \\ \dot{N}{=\!=}N \end{matrix}\!\!>\!S$ entstehen aus den Furo[ab]diazolen oder Diazoanhydriden (S. 697) durch Einwirkung von $H_2S$ bei Gegenwart von Alkali, welche zunächst Spaltung des Furodiazolrings bewirkt:

$$\begin{matrix} N{=}N \\ R\dot{C}{=}CR' \end{matrix}\!\!>\!O \xrightarrow{H_2S} \begin{matrix} N{=}N \\ R\dot{C}{=}CR' \end{matrix}\!\!>\!S;$$

sie sind schwach basisch, gegen Säuren beständig, durch Alkali oder Reductionsmittel werden sie unter Bildung von Schwefelwasserstoff gespalten; mit $HgCl_2$

geben sie krystallinische Verbindungen; auch mit Jodmethyl verbinden sie sich. **Thio[ab]diazol** $\begin{matrix} CH{:}CH \\ \dot{N}{=\!=}N \end{matrix}\!\!>\!S$, Kp. 137°, D° 1,32, *a*-**Methyl-** und *a*-**Phenyl-thio[ab]diazol**, Kp. 184°, u. F. 53°, entstehen aus ihren Carbonsäuren; *a*-**Methyl-** und *a*-**Phenylthiodiazolcarbonsäureester**, F. 35° und F. 42°, aus Diazoacetessigester- und Diazobenzoylessigesteranhydrid (S. 698) mit $H_2S$. Die *a*-Methylthio[ab]diazolcarbonsäure wird durch Permanganat zu **Thio[ab]diazoldicarbonsäure** oxydirt, die beim Schmelzen zunächst **Thio[ab]diazol-*β*-carbonsäure** gibt. *a*-**Methyl-β-acetylthio[ab]diazol**, Oel, aus Diazoacetylacetonanhydrid; *a*-**Phenyl-*β*-acetyl-** und *a*-**Methyl-*β*-benzoylthio[ab]diazol**, F. 70° und 43°, entstehen nebeneinander aus Diazobenzoylacetonanhydrid (A. **325**, 169; **333**, 1).

Als Abkömmling der Thio[ab]diazole ist ferner das Additionsproduct von Phenylsenföl mit Diazomethan aufzufassen (B. **29**, 2588):

$$C_6H_5NCS + CH_2N_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH{=}C(NHC_6H_5) \\ \dot{N}-N\text{———} \end{matrix}\!\!>\!S,$$ Anilino-thio[ab]diazol, F. 172° u. Z.

Benzoderivate des Thio[ab]diazols sind die **Phenylendiazosulfide**, welche sich, den Azimidobenzolen (S. 690) entsprechend, aus o-Amidothiophenolen mit $N_2O_3$ bilden: $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ SH \end{matrix} \xrightarrow{N_2O_3} C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N \\ S \end{matrix}\!\!>\!N$.

Die Diazosulfide sind viel beständiger als die Diazoxyde aus den o-Amidophenolen (vgl. S. 184), gleichen vielmehr den Azoïmiden, indem sie erst bei höherer Temperatur ohne Verpuffung ihren Stickstoff abgeben; sie gehen dabei in Diphenylendisulfide $C_6H_4S_2C_6H_4$ über. Die Diazosulfide sind schwache Basen und addiren Jodalkyl (A. **277**, 214): **Phenylendiazosulfid** $C_6H_4N_2S$, F. 35°, $Kp._{10}$ 129°. **Cumylendiazosulfid** $C_6H(CH_3)_3N_2S$, F. 85°.

**21.** Der Ring des **Thio[aa₁]diazols** $\begin{matrix} C{-}N \\ \dot{C}{-}N \end{matrix}\!\!>\!S$ bildet in Vereinigung mit dem Benzolkern die sog. **Piazthiole**, welche aus o-Phenylendiaminen (S. 107) durch Erhitzen mit schwefliger Säure entstehen (B. **22**, 2895):

$$\begin{matrix} CH{=}CH{-}C{-}NH_2 \\ \dot{C}H{=}CH{-}\ddot{C}{-}NH_2 \end{matrix} + SO_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH{=}CH{-}C{-}N \\ \dot{C}H{=}CH{-}\ddot{C}{-}N \end{matrix}\!\!>\!S$$

o-Phenylendiamin — Piazthiol, F. 44°, Kp. 206°.

Die Piazthiole sind schwach basische, gegen Oxydationsmittel beständige Körper; durch Reduction werden die o-Diamine zurückgebildet.

Den Piazthiolen entsprechen die **Piaselenole**, welche ebenso aus o-Diaminen mit seleniger Säure gewonnen werden, und den Piazthiolen an Beständigkeit gleichen: **Piaselenol** $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}\!\!>\!Se$, F. 76°, **Tolupiaselenol** $C_7H_6(N_2Se)$, F. 73°, Kp. 267°.

**22. Thio[abb₁]triazole** oder **Triazsulfole** $\begin{matrix} N{=}CH \\ \dot{N}{=\!=}N \end{matrix}\!\!>\!S$: Auf diesen Ring bezieht man eine Reihe von Substanzen, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Thiosemicarbazid und alkylirte Thiosemicarbazide entstehen, während Phenylthiosemicarbazid einen Tetrazolabkömmling liefert (B. **29**, 2491):

$$CH_3NH.C\!\lessgtr\!\begin{matrix} N{-}NH_2 \\ SH \end{matrix} + NOOH \longrightarrow CH_3NH.C\!\lessgtr\!\begin{matrix} N{-}N \\ S{-}\ddot{N} \end{matrix}.$$

Die so entstehenden Amidotriazsulfole zerfallen beim Kochen mit Wasser in Schwefel, Stickstoff und Cyanamide, mit conc. Salzsäure in Stickstoff und sog. *Thiocyanamide*:

**Methylamido-, Aethylamido-** und **Allylamidotriazsulfol**, F. 96°, 67° und 54°, **Amidotriazsulfol** aus Thiosemicarbazid und $N_2O_3$ verpufft bei 129°.

## 23. Tetrazole:

**Pyrro-[$aa_1b$]- und -[$abb_1$]-triazole:** $\begin{matrix}CH{=}N\\ \dot{N}{=}N\end{matrix}{>}NH$ und $\begin{matrix}N{=}CH\\ \dot{N}{=}N\end{matrix}{>}NH$.

Diese beiden möglichen isomeren Gruppen von Pyrrotriazolen werden unter dem Namen Tetrazole zusammengefasst; ähnlich wie bei den Triazolen bieten die Synthesen der Tetrazole nicht immer sicheren Anhalt für die Beurtheilung ihrer Constitution (B. **29**, 1846). Man kennt jedoch mit Sicherheit ein n-Phenylpyrro[$aa_1b$]triazol und ein n-Phenylpyrro[$abb_1$]triazol, die jedoch bei oxydativer Abspaltung der Phenylgruppen dasselbe Tetrazol liefern (vgl. v- und s-Triazol S. 686 und 691):

$$\begin{matrix}CH_N\\ |\\ C_6H_5N__N\end{matrix}{>}N \rightarrow \begin{matrix}CH_N\\ |\quad H\\ N__N\end{matrix}{>}N \leftarrow \begin{matrix}CH{=}N\\ |\\ N{=}N\end{matrix}{>}NC_6H_5.$$

Tetrazole entstehen: 1. Aus Hydrazidinen (Amidrazonen), wie Benzylhydrazin (B. **27**, 995; A. **297**, 229), Dicyanphenylhydrazin (Bladin, B. **19**, 2598), Amidoguanidin (A. **273**, **144**) mit salpetriger Säure, ähnlich wie die Triazole (S. 691) aus denselben Körpern mit Carbonsäuren:

Dicyanphenylhydrazin $\begin{matrix}CN.C{=}N_NHC_6H_5\\ |\\ NH_2\end{matrix} + N_2O_3 \rightarrow \begin{matrix}CN.C{=}N\\ |\\ N{=}N\end{matrix}{>}NC_6H_5$ Phenylcyantetrazol.

Ein von dem Pyrro[$abb_1$]triazol abzuleitendes Tetrazolderivat entsteht aus 4-Phenylthiosemicarbazid mit $N_2O_3$ (B. **28**, **74**; vgl. S. **700**):

4-Phenylthiosemicarbazid $\begin{matrix}S{:}C_NH_NH_2\\ |\\ NHC_6H_5\end{matrix} + N_2O_3 \rightarrow \begin{matrix}HS.C{=}N\\ |\\ C_6H_5.N_N\end{matrix}{>}N$ n-Phenylpyrro-[$abb_1$]triazolmercaptan.

2. Aus Amidinen entstehen mit salpetriger Säure sog. Dioxytetrazotsäuren (S. 254), welche bei der Reduction Oxytetrazotsäuren und Tetrazotsäuren liefern; die Tetrazotsäuren sind identisch mit Tetrazolen, die nach der ersten Methode gewonnen wurden (B. **27**, 994; A. **263**, **101**; **298**, 90):

$$\begin{matrix}C_6H_5.C{=}NH\\ |\\ NH_2\end{matrix} \xrightarrow{N_2O_3} \begin{matrix}C_6H_5.C{=}N.NO\\ |\\ N{=}N.OH\end{matrix} (?) \xrightarrow{H} \begin{matrix}C_6H_5C{=}N\\ |\\ N{=}N\end{matrix}{>}NH$$

Benzenylamidin — Dioxytetrazotsäure — Benzenyltetrazotsäure.

3. Schliesslich werden Tetrazole durch Oxydation geeigneter Tetrazoliumverbindungen, der Oxydationsproducte von Formazylverbindungen (s. u.), erhalten.

Verhalten: Der aus einer Kette von 4 N-Atomen und einem C-Atom zusammengesetzte Tetrazolring zeigt zum Theil noch grössere Beständigkeit wie die stickstoffärmeren Azole und das Pyrrol, z. B. können, wie bei den Pyrazolen und den Triazolen, die n-phenylirten Derivate durch Nitriren in Nitrophenyltetrazole und die aus diesen durch Reduction gewonnenen Amidophenyltetrazole durch Oxydation in Tetrazole übergeführt werden. Der schwach basische Charakter des Pyrrols und der niederer Pyrroazole ist im Tetrazol durch den Einfluss der N-Atome in den einer starken Säure übergegangen. Wenn man das Pyrrol in mancher Beziehung mit dem Phenol verglichen hat (S. 614), kann man das Tetrazol dem Trinitrophenol zur Seite stellen. Die *Silber-* und *Kupfer*salze der Tetrazole verpuffen heftig beim Erhitzen.

**Tetrazol** $CN_4H_2$ (Const. s. oben), F. 156°, sublimirbar, wird gewonnen 1. durch Behandeln des Diazotetrazols (S. 702) mit Alkohol (A. 287,

243), ferner 2. durch Oxydation von Tetrazolmercaptan mit Salpetersäure 3. durch Oxydation sowohl von n-Amidophenyl-pyrro[$aa_1b$]triazol (B. **25**, 1412), als von n-Amidophenyl-pyrro[$abb_1$]triazol (B. **34**, 3120), 4. durch Oxydation von Di-p-oxyphenyltetrazoliumbetaïn (S. 703), sowie schliesslich 5. durch Oxydation des sog. Naphtotetrazols, eines combinirten Chinolin-Tetrazolringes (B. **33**, 1890). Natriumsalz $CN_4HNa + H_2O$, Baryumsalz $(CN_4H)_2Ba + 3^1/_2$ $H_2O$. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure wird das Tetrazol im $CO_2$, $N_2$ und $2NH_3$ zerlegt.

c-**Phenyltetrazol**, *Benzenyltetrazotsäure* $C(C_6H_5)N_4H$, zersetzt sich beim vorsichtigen Erhitzen auf 218° unter Bildung von Diphenyltriazol (S. 693) und Diphenyltetrazin (s. d. und A. **298**, 96); es wird aus Benzenyldioxytetrazotsäure oder aus Benzenylhydrazidin gewonnen; ähnlich entstehen c-**Tolyl**-, c-**Furyltetrazol** und c-**Anisyltetrazol** aus den entsprechenden Hydrazidinen oder Amidinen (B. **28**, 465; A. **298**, 105). n-**Phenylpyrro**[$aa_1b$]**triazol** $C_6H_5$. N.N:CH.N:N, Oel, aus seiner Carbonsäure. n-**Phenylpyrro**[$abb_1$]**triazol** $C_6H_5$. N.CH:N.N:N, F. 66°, aus seinem Mercaptan (S. 703) durch Oxydation mit Chromsäure (B. **34**, 3120). **Diphenyltetrazol** $CN_4(C_6H_5)_2$, F. 107°, wird durch Oxydation von p-Oxyphenyldiphenyltetrazoliumhydroxyd mit $MnO_4K$, sowie aus dem sog. Guanazylbenzol $C_6H_5C{<}\begin{matrix}N.NH(CN_2H_3)\\ N:NC_6H_5\end{matrix}$ durch Oxydation mit $N_2O_3$ oder Salpetersäure erhalten (B. **30**, 449) und ist ausgezeichnet durch seine grosse Beständigkeit (B. **29**, 1854). — **Bistetrazol** $(CHN_4)_2$ (?) entsteht aus dem Additionsproduct von Cyan und Hydrazin mit $N_2O_3$ (B. **26**, R. 891).

c-**Amidotetrazol**, *Amidotetrazotsäure* $C(NH_2)N_4H$, F. 203°, entsteht aus Diazoguanidinnitrat mit salpetriger Säure und gibt durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure **Diazotetrazol**, welches in conc. wässeriger Lösung schon bei 0° explodirt, und vielleicht folgende Constitution besitzt: $\begin{matrix}N\\ \ddot{N}\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}N{=}N\\ N{=}\dot{N}\end{matrix}$ (vgl. Diazoindazole S. 667 u. a. m.); mit Metalloxyden bilden sich daraus beständige Salze von der Formel: $C(N:N.OMe)N_4Me$. Durch Reduction des Diazotetrazols entsteht **Tetrazylhydrazin** $C(NHNH_2)N_4H$, F. 199° u. Z. Letzteres wird durch salpetrige Säure in **Tetrazylazoïmid** $C(N_3)N_4H$, eine schöne krystallisirende, äusserst explosive Substanz übergeführt (A. **287**, 238). — Durch Oxydation des Amidotetrazols in stark alkalischer Lösung mit $MnO_4K$ erhält man Salze des **Azotetrazols** $(HN_4C)N:N(CN_4H)$, welches in freiem Zustande sehr unbeständig ist, durch Mineralsäuren in: Tetrazylhydrazin, Stickstoff und Ameisensäure, durch Reduction mit Mg-Pulver in **Hydrazotetrazol** $(HN_4C)NH.NH(CN_4H)$, weisses, beim Erhitzen explodirendes Pulver verwandelt wird. Behandelt man Lösungen des Hydrazotetrazols oder Azotetrazols mit Brom, so erhält man unter N-Entwicklung zunächst Dibromformaltetrazylhydrazon (1), F. 177°, und weiterhin Isocyantetrabromid (2), F. 42° (vgl. Bd. I und A. **303**, 57):

$$(HN_4C)N:N(CN_4H) \xrightarrow{(1)} (HN_4C)NH.N:CBr_2 \xrightarrow{(2)} Br_2C:N.N:CBr_2.$$

c-**Anilido-n-phenyltetrazol** $C_6H_5NH.CN_4.C_6H_5$, F. 163°, und Homologe werden aus den Amidodiarylguanidinen (S. 97) mit $N_2O_3$ gewonnen (B. **38**, 1061).

n-**Phenyltetrazolcarbonsäure** $C(COOH)N_4C_6H_5$, F. 138°, bildet sich durch Verseifen des synthetischen n-**Phenylcyantetrazols** (s. S. 701).

**Tetrazolmercaptan** $HS.CN_4H$, F. 205° u. Z., entsteht aus seinem Methylaether $CH_3S.CN_4H$, F. 151° u. Z., durch Erhitzen mit HJ-Säure

Dieser Aether wird aus Methylthiosemicarbazid $CH_3SC{<}^{NH_2}_{NNH_2}$ mit $N_2O_3$ gewonnen. Das Mercaptan gibt durch Oxydation mit Salpetersäure Tetrazol, mit $MnO_4K$ dagegen **Tetrazolsulfosäure** $C(SO_3H)N_4H$, welche durch Kalischmelze **Oxytetrazol** $C(OH)N_4H$, F. 254⁰, liefert (B. **34**, 3110).

1-**Phenyl-5-thiotetrazolin** $S{:}C_NH_N{=}N_N.C_6H_5$ (?), F. 142—145⁰ u. Z., aus Phenylthiosemicarbazid mit salpetriger Säure (s. S. 701), geht durch Digeriren mit Natron in das isomere **Phenyltetrazolmercaptan**, n-*Phenylpyrro*[abb₁]*triazolmercaptan* $HS.C{=}N_N{=}N_N.C_6H_5$, F. 150⁰, über; beide Verbindungen geben das gleiche Silbersalz, aus welchem mit Jodmethyl n-Phenyltetrazolmethylsulfid gebildet wird; Oxydation mit $MnO_4K$ liefert n-Phenyltetrazolsulfosäure $C(SO_3H)N_4C_6H_5$, aus welcher durch Erhitzen mit HCl unter Abspaltung der Sulfogruppe 1-Phenyl-5-oxytetrazol $C(OH)N_4(C_6H_5)$, F. 186⁰, entsteht.

Als **Tetrazolium**verbindungen werden die Substanzen aufgefasst, welche sich durch Oxydation von Formazylkörpern (S. 255) in ähnlicher Weise bilden, wie die Azoammoniumverbindungen (S. 688) aus den o-Anilidoazokörpern (B. **27**, 2920), und Osotetrazone aus den Osazonen (S. 687):

Formazylwasserstoff $HC{<}^{N.NHC_6H_5}_{N{:}NC_6H_5}$ $\xrightarrow{O}$ $HC{<}^{N.NC_6H_5}_{N{:}N(OH)C_6H_5}$ n-Diphenyltetrazoliumhydroxyd.

Ueber den Einfluss von Substituenten auf diese Ringschliessung s. B. **31**, 1746. — Die Oxydation wird am besten durch Amylnitrit mit Salzsäure erreicht. Die Tetrazoliumhydroxyde sind, wie alle Ammoniumhydroxyde, starke Basen, durch Reduction mit Schwefelammonium werden sie in die Formazylverbindungen zurückgeführt.

**n-Diphenyltetrazoliumchlorid** $CHN_4(C_6H_5)_2Cl$, F. 268⁰ u. Z., entsteht auch durch $CO_2$-Abspaltung aus der **Diphenyltetrazoliumchloridcarbonsäure** $CN_4(C_6H_5)_2Cl.CO_2H$, F. 257⁰ u. Z.; der Ester dieser Säure entsteht aus Formazylcarbonsäureester (S. 153) und geht ebenso wie die Säure leicht in ein Betaïn: $C{<}^{N_NC_6H_5}_{N{=}NC_6H_5}$ (CO——O) über. Das auf analogem Wege gewonnene $p_2$-**Dioxydiphenyltetrazoliumbetaïn**, F. 179⁰ u. Z., lässt sich zu Tetrazol oxydiren (B. **28**, 1693), wodurch der Zusammenhang zwischen den Tetrazolen und den Tetrazoliumverbindungen nachgewiesen ist; ebenso gibt p-**Monoxyphenyldiphenyltetrazoliumchlorid**: Diphenyltetrazol (B. **29**, 1852). **Cyclodiphenyltetrazoliumchloridcarbonsäureester** $CO_2R.C{<}^{N_N\text{——}C_6H_4}_{N{=}NCl_C_6H_4}$, aus Cycloformazylcarbonester (S. 450; A. **295**, 335).

# 4. Sechsgliedrige heterocyclische Substanzen.

## A. Monoheteroatomige sechsgliedrige Ringe.

**1. Sechsgliedrige Ringe mit einem O-Glied.** Es gehören hierher eine Reihe von cyclischen Verbindungen, welche ihrer Natur nach schon bei den Fettsubstanzen oder fettaromatischen Substanzen mit offener Kette abgehandelt wurden, mit denen sie

genetisch verknüpft sind. Solche Verbindungen sind: die Anhydride der ε-Glycole, die δ-Lactone, wie δ-Valerolacton, die Anhydride der Glutarsäuren (s. Bd. I) u. a. m., z. B.

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>O \quad CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}>O \quad CH_2<\begin{matrix}CH_2-CO\\CH_2-CO\end{matrix}>O$$

Pentylenoxyd δ-Valerolacton n-Glutarsäureanhydrid.

Den gesättigten δ-Lactonen und δ-Carbonsäureanhydriden entsprechen ungesättigte δ-Lactone und Carbonsäureanhydride; Anhydride ungesättigter ε-Glycole sind nicht bekannt, wohl aber Anhydride von Diolefindioxyketonen. Es sind die sog. **γ-Pyrone**, die mit den Diolefin-δ-oxycarbonsäurelactonen, den **α-Pyronen** isomer sind:

$$CO<\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}>O \quad \overset{2}{C}H<\begin{matrix}\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H\\\underset{1}{C}H-CO\end{matrix}>O; \quad CO<\begin{matrix}\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H\\\underset{1}{C}H_2-CO\end{matrix}>O \quad CH<\begin{matrix}CH_2-CO\\CH-CO\end{matrix}>O$$

γ-Pyron α-Pyron α,γ-Pyronon Glutaconsreanhydrid.

Die Pyrone und verwandten Körper sind dadurch ausgezeichnet, dass sie durch Erwärmen mit Ammoniak unter Ersatz des Brückensauerstoffatoms durch NH in *Pyridone* oder Oxypyridine (S. 722) übergehen, z. B.:

$$CH<\begin{matrix}C(CO_2H)=CH\\CH-CO\end{matrix}>O \xrightarrow{NH_3} CH<\begin{matrix}C(CO_2H)=CH\\CH-CO\end{matrix}>NH;$$

α-Pyron-3-carbonsäure, Cumalinsäure Oxynicotinsäure

$$CO<\begin{matrix}CH=C(CH_3)\\CH=C(CH_3)\end{matrix}>O \longrightarrow CO<\begin{matrix}CH=C(CH_3)\\CH=C(CH_3)\end{matrix}>NH$$

Dimethyl-γ-pyron Lutidon, α,α₁-Dimethyl-γ-pyridon.

a) Zu den α-Pyronen gehören die sog. Cumaline: **α-Pyron, Cumalin** $C_5H_4O_2$ und **2,4-Dimethyl-α-pyron, Dimethylcumalin** $C_5H_2(CH_3)_2O_2$ (Bd. I) entstehen aus ihren Carbonsäuren: **Cumalinsäure,** *α-Pyron-3-carbonsäure* $C_5H_3O_2.CO_2H$, welche aus Aepfelsäure mit $SO_4H_2$, und **Dimethylcumalinsäure**, *Isodehydracetsäure, 2,4-Dimethyl-α-pyron-3-carbonsäure* $C_5H(CH_3)_2O_2.COOH$, welche aus Acetessigester mit $SO_4H_2$ gewonnen wird, siehe Bd. I. Ueber **Aethoxycumalindicarbonsäureester** $C_5HO_2(OC_2H_5)(COOC_2H_5)_2$, F. 94°, aus Methenylbismalonsäureester u. a. m. s. A. **297**, 86; J. pr. Ch. [2] **58**, **404**. **Phenylcumalin, 1-Phenyl-α-pyron** $C_5H_3(C_6H_5)O_2$, F. 68°, findet sich in der *Coto*rinde, durch Reduction gibt es δ-Phenylvaleriansäure, mit Ammoniumacetat α-Phenylpyridon (B. **29**, 1673, 2659). **α-Pyron-4-carbonsäure,** F. 228°, entsteht aus Oxalcrotonsäureester mit Alkalien (C. 1900 II, 174). **1-Phenyl-α-pyron-4-carbonsäureester**, aus Phenylpropargylidencarbonsäureester (B. **36**, 3671). Eine Reihe von α-Pyronderivaten sind durch Condensation von Acetylencarbonsäureestern mit β-Diketonen oder β-Ketonsäureestern und Natriumaethylat erhalten worden (C. 1899 II, 608 u. a. O.).

Von dem α,γ-Pyronon (s. o.) leiten sich ab: **Dehydracetsäure,** *Acetomethylpyronon* oder *Acetonylpyronon* (C. 1900 II, 625), welche durch Kochen von Acetessigester oder aus Acetylchlorid mit tert. Basen (A. **828**, 247), und **Dehydracetcarbonsäure**, *1-Aceto-3-methylpyronon-2-carbonsäure*, die aus Acetondicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid gewonnen wird (Bd. I).

b) *γ*-Pyrone entstehen allgemein aus 1,3,5-Triketonen durch $H_2O$-Abspaltung (B. **24**, 111):

$$CO\begin{matrix}<CH_2.CO.CO_2R\\<CH_2.CO.CO_2R\end{matrix} \longrightarrow CO\begin{matrix}<CH{=}C-CO_2R\\<CH{=}C-CO_2R\end{matrix}\!\!>O$$

Acetondioxalester — Chelidonsäureester (s. u.)

Umgekehrt werden sie durch Alkalien leicht wieder in Triketone umgewandelt. Obgleich die Pyrone ein Ketonsauerstoffatom enthalten, reagiren sie nicht mit Hydroxylamin u. dgl.; vgl. auch Xanthone (S. 708). Eigenthümlich ist die Fähigkeit der Pyrone, besonders des Dimethylpyrons, zur Salzbildung mit Säuren, welche die Pyrone als Basen erscheinen lässt. Man hat hieraus auf *Vierwertigkeit* des *Sauerstoffatoms* in diesen Verbindungen geschlossen (C. 1900 II, 313; B. **34**, 3309, 4185; **37**, 3740].

*γ*-**Pyron, Pyrokoman** $C_5H_4O_2$, F. 32°, Kp. 315°, entsteht aus seinen Carbonsäuren, Koman- und Chelidonsäure, durch $CO_2$-Abspaltung beim Erhitzen; Salze des Pyrons s. B. **37**, 3745. **α,α₁-Dimethyl-γ-pyron** $C_5H_2(CH_3)_2O_2$, F. 132° (Sublimation schon bei 80°), Kp. 248°, entsteht aus Dehydracetsäure beim Erhitzen mit HJ-Säure, oder aus seiner Dicarbonsäure (s. u.) (A. **257**, 253). Salze des Dimethylpyrons: Chlorhydrat $C_7H_8O_2.HCl + 2H_2O$; Chloroplatinat $(C_7H_8O_2)_2H_2PtCl_6$, Oxalat $(C_7H_8O_2)C_2O_4H_2$. Beim Kochen mit Barythydrat liefert es: Diacetylaceton, mit Jodmethyl: Dimethyldiacetylaceton, das beim Erwärmen mit Salzsäure in **Tetramethylpyron** $C_5(CH_3)_4O$, F. 92°, übergeht (C. 1900 II, 313). Beim Erwärmen mit Ammoniak bildet das Dimethylpyron: Lutidon (S. 723).

**β-Oxy-γ-pyron,** *Pyrokomen-* oder *Pyromekonsäure* $C_5H_5(OH)O_2$, F. 121°, Kp. 228°, entsteht durch Destillation seiner Carbonsäuren, Komen- und Mekonsäure; mit Basen bildet es unbeständige Salze, mit $N_2O_3$ entsteht eine von der tautomeren *Keto*form $CO\begin{matrix}<CO.CH_2\\<CH:CH\end{matrix}\!\!>O$ abzuleitende Isonitrosoverbindung, welche durch Reduction in Pyromekazonsäure, *α,β,γ-Trioxypyridin* übergeht (C. 1902 I, 1365).

**Pyron-α-carbonsäure,** *Komansäure* $C_5H_3(COOH)O_2$, F. 250° u. Z., entsteht aus Chelidonsäure durch Abspaltung von $CO_2$; zerfällt beim Kochen mit Kalk in Aceton, Ameisensäure und Oxalsäure: gibt mit $NH_3$: Oxypicolinsäure (S. 729). **Pyron-α,α-dicarbonsäure, Chelidonsäure** $C_5H_2(COOH)_2O_2$, F. 220°, findet sich zugleich mit Aepfelsäure in Schöllkraut, *Chelidonium maius* (A. **57**, 274) und kann leicht aus Acetondioxalsäure durch $H_2O$-Abspaltung gewonnen werden; die Chelidonsäure bildet farblose Salze. Durch Erwärmen mit Alkalien wird sie wieder in Salze der Acetondioxalsäure oder *Xanthochelidonsäure* übergeführt, welche gelb gefärbt sind; durch Reduction entsteht Acetondiessigsäure oder Hydrochelidonsäure (s. Bd. I) und norm. Pimelinsäure. $NH_3$ gibt Oxypyridindicarbonsäure (S. 729).

**β-Oxypyron-α-carbonsäure,** *Komensäure* $C_5H_2(OH)(COOH)O_2$ aus Mekonsäure, bildet mit $NH_3$ Dioxypicolin- oder Komenaminsäure (S. 729), welche auch aus **β-Oxypyron-α,α₁-dicarbonsäure, Mekonsäure** $C_5H(OH)(COOH)_2O_2 + 3H_2O$ entsteht, die sich an Morphin (s. d.) gebunden im Opium (A. **83**, 352) findet. Sie spaltet leicht $CO_2$ ab; mit Eisenoxydsalzen wird sie dunkelroth gefärbt. Die Constitution dieser Säuren ist u. a. aus ihren Spaltungsproducten mittelst Barythydrat erschlossen worden (C. 1900 II, 384).

**Dimethylpyrondicarbonsäure** $C_5(CH_3)_2(COOH)_2O_2$; ihr Diaethylester, F. 80°, entsteht aus Carbonyldiacetessigester $CO[CH(CO_2R)COCH_3]_2$ durch $H_2O$-Abspaltung (B. **20**, 154; vgl. auch B. **24**, R. 573).

Tetrahydropyronderivate entstehen durch Condensation von Acetondicarbonsäureestern mit Aldehyden mittelst Salzsäure (B. **29**, 994, 2051):

$$CO{<}\begin{matrix}CH_2(CO_2R)\\CH_2(CO_2R)\end{matrix} + 2OCHC_6H_5 \longrightarrow CO{<}\begin{matrix}CH(CO_2R)-CH(C_6H_5)\\CH(CO_2R)-CH(C_6H_5)\end{matrix}{>}O.$$

**Dimethyl-** und **Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäurediaethylester**, F. 102⁰ und 115⁰; die freien Säuren geben unter $CO_2$-Abspaltung die Tetrahydropyrone, welche durch Mineralsäuren leicht zu Diolefinketonen gespalten werden; $\alpha\alpha_1$-**Diphenyltetrahydropyron**, F. 131⁰, gibt Dibenzalaceton. Im Gegensatz zu den Pyronen liefern die Tetrahydropyrone glatt Oxime (B. **30**, 2801; **31**, 1508; **32**, 809, 1744). **Diphenyldimethyltetrahydropyron** $C_5H_4O_2(CH_3)_2(C_6H_5)_2$, F. 106⁰, Kp.$_{20}$ 236⁰, entsteht aus Diaethylketon mit 2 Mol. Benzaldehyd bei Gegenwart von alkohol. Alkali (B. **29**, 1352).

## Benzoderivate des α-Pyrons sind die

**Cumarine** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH=CH\\ [2]O-\dot{C}O\end{cases}$ und **Isocumarine** $C_6H_4\begin{cases}[1]CH=CH\\ [2]CO-\dot{O}\end{cases}$,

von denen die letzteren durch $NH_3$-Flüssigkeit mit gleicher Leichtigkeit in Benzopyridon- oder Oxyisochinolin-derivate übergeführt werden können, wie die Pyrone in Pyridone.

Cumarin und seine Homologen sind als Lactone von o-Oxyzimmtsäuren bereits im Anschluss an die letzteren (S. 362) abgehandelt worden. Isocumarine, die Lactone der den o-Oxyzimmtsäuren isomeren Phenyloxyolefin-o-carbonsäuren (S. 368), entstehen allgemein nach folgenden Methoden: 1. Benzal-, Xylal- und Alkylidenphtalide können umgelagert werden in Isobenzalphtalide oder Isocumarine (B. **20**, 2363; **24**, 3973):

$$\text{Benzalphtalid}\quad C_6H_4{<}\begin{matrix}C{=}CHC_6H_5\\ {>}O\\ CO\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4{<}\begin{matrix}CH=CC_6H_5\\ |\\ CO-O\end{matrix}\quad\text{Phenylisocumarin.}$$

2. Aus den durch Einwirkung von Säureanhydriden oder Chloriden auf o-Cyanbenzylcyanid entstehenden Condensationsproducten bilden sich durch Behandlung mit Säuren unter Abspaltung der einen und Verseifung der anderen CN Gruppe Isocumarine (B. **25**, 3566; **27**, 827):

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2(CN)\\CN\end{matrix} \xrightarrow{(RCO)_2O} C_6H_4{<}\begin{matrix}C(CN)=CR\\ \quad\ |\\ CN\quad OOCR\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} C_6H_4{<}\begin{matrix}CH=CR\\ |\\ CO-O.\end{matrix}$$

Vom **Benzo-** und **Dibenzo-γ-pyron** leiten sich eine grosse Anzahl gelber Pflanzenfarbstoffe ab (v. Kostanecki), die zum Theil ähnlich wie die einfachen γ-Pyrone (S. 705) mit Säuren salzartige Verbindungen liefern.

γ-Benzopyron $C_6H_4\begin{cases}[1]CO-CH(\alpha)\\ [2]O-\ \ddot{C}H(\beta)\end{cases}$: Der Stammkörper dieser Gruppe hat den Namen Chromon erhalten, während das β-Phenylbenzopyron, dessen Gruppirung sich speciell in vielen gelben Pflanzenfarbstoffen vorfindet: **Flavon** genannt wird. Chromone und Flavone entstehen:

1. aus ihren α-Carbonsäuren, welche durch Condensation von Phenoxyfumarsäuren mittelst Schwefelsäure entstehen (C. 1900 II, 965; 1901 I, 1009; II, 1052):

$$C_6H_5OC{<}\begin{matrix}COOH\\CHCOOH\end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}O-CCOOH\\CO-\dot{C}H\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}O-CH\\CO-\ddot{C}H\end{cases}\ \text{Chromon;}$$

2. aus o-Oxybenzoyl-β ketonen und o-Oxybenzoylbrenztraubensäureestern entstehen β-Alkyl- oder Aryl-chromone bez. Chromon-β-carbonsäuren:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COCH_2COCH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}O-CCH_3\\CO.CH\end{cases};\quad C_6H_4\begin{cases}OH\\COCH_2COCOOR\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}O-CCOOH\\CO.CH.\end{cases}$$

3. Flavone entstehen ferner aus Benzyliden-o-oxyacetophenondibromiden mit Alkali:

$$C_6H_4<{OCOCH_3 \atop CO.CHBr.CHBrC_6H_5} \longrightarrow C_6H_4<{O—C.C_6H_5 \atop CO—CH}.$$

Substituirte Benzyliden-o-oxyacetophenone condensiren sich theils schon bei ihrer Synthese, theils beim Behandeln mit Salzsäure zu Dihydroflavonen oder Flavanonen:

$$C_2H_5OC_6H_3\begin{cases}OH\\COCH:CHC_6H_3(OCH_3)_2\end{cases} \rightarrow C_2H_5OC_6H_3\begin{cases}O—CHC_6H_3(OCH_3)_2\\CO-CH_2\end{cases}$$ 3-Aethoxy-3',4'-dimethoxyflavanon,

mit $N_2O_3$ liefern diese Flavanone Isonitrosoverbindungen, welche durch hydrolytische Spaltung in Hydroxylamin und Flavonole zerfallen; auf diesem Wege sind die Synthesen des *Fisetin*, *Quercetins* und des *Kämpherols* (s. u.) verwirklicht worden, z. B.:

$$C_2H_5OC_6H_3\begin{cases}O—CHC_6H_3(OCH_3)_2\\CO.C:(NOH)\end{cases} \rightarrow C_2H_5OC_6H_3\begin{cases}O—CC_6H_3(OCH_3)_2\\CO.C(OH)\end{cases} \rightarrow HOC_6H_3\begin{cases}O—CC_6H_3(OH)_2\\CO\ C(OH)\end{cases}$$ Fisetin.

Durch Behandlung mit Brom und Alkali gehen manche substituirte Benzyliden-o-oxyacetophenone in die Flavone über (B. **33**, 1478); andere Benzal-o-oxyacetophenone liefern beim Behandeln ihrer Dibromide mit Alkali statt Flavone die isomeren Benzylidencumaranone: $C_6H_4<{CO \atop O}>C:CHC_6H_5$ (S. 626, 627) (B. **32**, 309).

Durch Erhitzen mit Alkali werden die Flavone zunächst zu o-Oxyphenyl-β-diketonen, wie $C_6H_4<{OH \atop COCH_2COC_6H_5}$ gespalten, die dann weitere Spaltung nach zwei Richtungen erleiden: es bildet sich Acetophenon und o-Oxybenzoësäure, bez. o-Oxyacetophenon und Benzoësäure (B. **33**, 330). Die Oxyflavone und Oxyflavonole, von denen eine grössere Anzahl synthetisch dargestellt wurde, färben meist Thonerdebeizen gelb an.

**Benzo-γ-pyron,** *Chromon* $C_6H_4[C_3H_2O_2]$, F. 59°, wird durch Erhitzen seiner β-Carbonsäure, F. 251° u. Z., gewonnen, die aus Phenoxyfumarsäure mit conc. $SO_4H_2$, sowie aus o-Oxybenzoylbrenztraubenester mit Salzsäure gewonnen wird (s. oben). **β-Methylchromon,** F. 71°, aus o-Methoxybenzoylaceton mit HJ-Säure nach Bildungsweise 2 (s. oben); nach derselben Methode sind besonders Oxychromone dargestellt worden: vgl. die Zusammenstellung B. **35**, 2890. Ueber die Bildung von Bz-Oxy-α-chromonol aus Brasilin s. S. 587.

**Flavon,** *β-Phenylbenzo-γ-pyron* $C_6H_4[C_3O_2H(C_6H_5)]$, F. 97°, wird aus Benzyliden-o-acetoxyacetophenondibromid, sowie aus o-Oxybenzoylaceton erhalten. **Chrysin,** 1,3-*Dioxyflavon* $(OH)_2[1,3]C_6H_2[C_3O_2H(C_6H_5)]$, F. 275°, in den Knospen verschiedener *Pappelarten* vorkommend, wurde synthetisch aus dem Condensationsproducte von Phloracetophenontrimethylaether, Benzoëester und $NaOC_2H_5$, durch Kochenmit HJ-Säure erhalten (B. **32**, 2448). **Apigenin,** 1,3,4'-*Trioxyflavon* $(OH)_2[1,3]C_6H_2[C_3O_2H(C_6H_4[4']OH)]$, F. 347°, findet sich in Form des Glycosids *Apiin* in der Petersilie und dem Sellerie; synthetisch wurde es durch Condensation von Phloracetophenontrimethylaether und Anissäureester etc. dargestellt (B. **33**, 1988. 2334; A. **318**, 121). **Luteolin,** 1,3,3',4'-*Tetraoxyflavon* $(OH)_2[1,3]C_6H_2[C_3O_2H\ C_6H_3[3',4'](OH)_2]$, F. 329°, der gelbe Farbstoff des Wau, *Reseda luteola*

(vgl. S. 290), ist durch Condensation von Phloracetophenontrimethylaether mit Veratrumsäureester etc. erhalten worden (B. 33, 3410; 34, 1449). **Fisetin** $HO[3]C_6H_3\left\{\begin{matrix}O—C.C_6H_3[3,4](OH)_2\\CO—\ddot{C}(OH)\end{matrix}\right.$ und **Quercetin** $(HO)_2[1,3]C_6H_2\left\{\begin{matrix}O—CC_6H_3[3,4](OH)_2\\CO—\ddot{C}(OH)\end{matrix}\right.$, für diese Farbstoffe, von denen der erstere aus dem Fisetholz von *Rhus cotinus*, sowie aus dem Quebrachoholz von *Quebracho Colorado* (B. 29, R. 853), der letztere aus dem Quercitrin (S. 585), dem Glycosid der Rinde von *Quercus tinctoria*, sowie aus den Blüthen der Rosskastanie und aus den Zwiebelschalen (B. 29, R. 779) gewonnen wird, sind die obigen Constitutionsformeln aus ihren Spaltungsproducten, sowie durch die Synthese erschlossen worden (s. oben u. B. 37, 784, 1402). **Kämpherol,** [1,3,4']-*Trioxyflavonol* $(HO)_2[1,3]C_6H_2[C_3O_2(OH).C_6H_4[4]OH]$ ist ein Bestandtheil der *Galanga*wurzel (Synthese: B. 37, 2096; vgl. C. 1900 II, 1273). **Myricetin,** [1,3,3',4',5']*Pentaoxyflavonol* $C_{15}H_{10}O_8$, ist ein in der Rinde von *Myrica nagi* enthaltener gelber Farbstoff (C. 1902 I, 815). Ueber weitere sehr wahrscheinlich ebenfalls in diese Gruppe gehörige gelbe Farbstoffe wie das **Maclurin** und **Morin,** aus *Morus tinctoria* (S. 290, 294; M. 18, 700), das **Vitexin** aus *Vitex littoralis*, das **Scoparin**, aus Ginster, *Spartium scoparium*, u. a. m. s. C. 1898 I, 851; 1899 I, 127; II, 126; 1901 II, 1078.

Benzopyranole: Den Farbstoffen der Benzo-γ-pyrongruppe steht eine Gruppe von Farbstoffen nahe, welche durch Condensation mehrwerthiger Phenole, wie Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Oxyhydrochinon mit β-Diketonen entstehen und statt der >CO-Gruppe der Benzopyrone die Gruppe $>C<^{OH}_{R}$ enthalten: sie werden daher als *Benzopyranole* bezeichnet; ist R eine Methyl- oder homologe Alkylgruppe, so spalten die Benzopyranole leicht Wasser ab unter Bildung der Gruppe $>C{=}CH_2$: *Anhydrobenzopyranole:*

$$(HO)_2C_6H_3\left\{\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\right. + \begin{matrix}C_6H_5CO\\ \cdot \\ C_6H_5CO.CH_3\end{matrix} \rightarrow (HO)_2C_6H_3\left\{\begin{matrix}O——CC_6H_5\\C(OH)(C_6H_5).\ddot{C}H\end{matrix}\right. ; \quad HOC_6H_3\left\{\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH_3CO\\ \cdot \\ CH_3COCH_3\end{matrix} \rightarrow HOC_6H_3\left\{\begin{matrix}O—CCH_3\\C(CH_2)\ddot{C}H\end{matrix}\right.$$

Diphenyldioxybenzopyranol — Dimethylanhydrooxybenzopyranol.

Wie die einfachen Pyrone und die Farbstoffe der Benzopyrongruppe bilden auch die Benzopyranole mit Säuren salzartige Verbindungen; durch Reduction werden sie in *Leuko*verbindungen übergeführt. — Die bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Chlorzink auf Phenole neben den Oxyacetophenonen (S 280) entstehenden Farbstoffe wie Phenaceteïn, Resaceteïn, Orcaceteïn sind ebenfalls als Benzopyranole aufzufassen (B. 34, 1189, 2368; 35, 1799; 36, 1941, 3607; 37, 354, 1791).

Dibenzopyrone sind die sog. **Xanthone** (ξανθός, gelb) oder *Diphenylenketonoxyde*, die man auch als Ketoderivate des **Xanthens** oder *Methylendiphenyloxyds* betrachten kann (B. 26, 72):

Xanthon: [Strukturformel: zwei Benzolringe, verbunden durch CO und O; Stellungen 1–8] Xanthen: [Strukturformel: zwei Benzolringe, verbunden durch $CH_2$ und O]

Die Xanthone besitzen *chromogenen* Character und stehen den Thioxanthonen (S. 710), Acridonen (s. d.) und Thiodiphenylaminen nahe. Allgemein werden sie erhalten durch Condensation

von Salicylsäure mit Phenolen durch $SO_4H_2$, Essigsäureanhydrid u. a. (B. **21**, 502; vgl. **34**, 4136; C. 1903 II, 292):

$$(HO)C_6H_3{<}^{H}_{OH} + {}^{OH.CO}_{OH}{>}C_6H_4 \longrightarrow (HO)C_6H_3{<}^{CO}_{O}{>}C_6H_4$$

Resorcin Salicylsäure Oxyxanthon.

2. Xanthone entstehen ferner durch Destillation der Orthophosphorsäureester von Phenolen mit Kaliumcarbonat (C. 1903 I, 1266).

**Xanthen,** *Methylendiphenylenoxyd* $C_{13}H_{10}O$, F. 99°, Kp. 312°, entsteht aus Xanthon und Oxyanthonen durch Reduction; durch Schmelzen mit Kali bildet es o-Dioxybenzophenon (S. 464). **Tetramethyldiamidoxanthen,** *Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd* $(CH_3)_2NC_6H_3{<}^{CH_2}_{O}{>}C_6H_3N(CH_3)_2$, F. 116°, aus Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan mit $SO_4H_2$ gewonnen, ist die Leukobase des Farbstoffs Pyronin (S. 710) (B. **27**, 3303). **Dinaphtoxanthen** $C_{10}H_6{<}^{CH_2}_{O}{>}C_{10}H_6$, F. 199°, entsteht durch Condensation von Formaldehyd mit β-Naphtol (S. 553) (B. **26**, 84). **Octohydroxanthendion** $CH_2[C_6H_6O]_2CO$, F. 163°, entsteht aus Methylenbishydroresorcin (S. 457) mit Essigsäureanhydrid (A. **309**, 348).

**Xanthydrol** $C_6H_4{<}^{CH(OH)}_{O}{>}C_6H_4$ wird durch vorsichtige Reduction von Xanthon erhalten; es ist eine leicht veränderliche Substanz, welche gleich dem Benzhydrol (S. 457) grosse Neigung besitzt, unter $H_2O$-Abspaltung in ihren Aether **Xanthydrolaether** $(C_{13}H_9O)_2O$, F. 200°, überzugehen (B. **26**, 1276; vgl. auch B. **28**, 2310). **Dinaphtoxanthydrol** $HOCH(C_{10}H_6)_2O$ findet sich unter den Einwirkungsproducten von Chloroform und Alkali auf β-Naphtol (C. 1902 II, 124).

**Xanthon,** *Diphenylenketonoxyd* $C_{13}H_8O_2$, F. 174°, Kp. 250°, entsteht aus Salicylsäurephenylester oder aus Phenylsalicylsäure (S. 284) durch conc. $SO_4H_2$, aus Phenylphosphat und $CO_3K_2$ durch Destillation, aus $o_2$-Diamidobenzophenon mit salpetriger Säure (B. **27**, 3363); ferner aus Fluoran und Hydrofluoransäure (S. 487) durch Destillation mit Kalk (B. **25**, 2119). Durch vorsichtiges Schmelzen mit Kali wird es zu Dioxybenzophenon (S. 464) gespalten. Aehnlich wie das Benzophenon in Tetraphenylaethylen (S. 507) wird das Xanthon durch Behandlung mit Zinkstaub, Salzsäure und Eisessig in Tetraphenylenaethylendioxyd $O[C_6H_4]_2C{:}C[C_6H_4]_2O$, F. 315°, übergeführt (B. **28**, 2311). Aehnlich den Flavonen (S. 707 u. B. **33**, 1483) reagiren die Xanthone nicht direct mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin, dagegen erhält man aus $o_2$-Dioxybenzophenon mit Anilin **Xanthonanil** $O(C_6H_4)_2C{:}NC_6H_5$, F. 134°, welches durch $H_2S$ in **Xanthion** $O(C_6H_4)_2CS$, F. 156°, übergeht; letzteres liefert mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin: **Xanthoxim** $O(C_6H_4)_2C{:}NOH$, F. 161°, und das **Xanthonphenylhydrazon**, F. 152° (B. **32**, 1688).

**Oxyxanthone** $C_{13}H_7(OH)O_2$; alle 4 möglichen Isomeren sind dargestellt durch Condensation von Salicylsäure mit Resorcin, Hydrochinon und Brenzcatechin (B. **25**, 1652; **26**, 71).

**Euxanthon,** 1,7-**Dioxyxanthon** $HOC_6H_3{<}^{CO}_{O}{>}C_6H_3OH$, gelbe Nadeln F. 237° (sublimirend), findet sich frei und in Verbindung mit Glucuronsäure als Euxanthinsäure, im *Indischgelb* (Indian yellow) und wird synthetisch durch Condensation von 2 Mol. β-Resorcylsäure und Hydrochinoncarbonsäure

mittelst $(CH_3CO)_2O$ gewonnen (B. **24**, 3982; **27**, 1989; **33**, 3360; A. **254**, 265). 3,6-**Dioxyxanthon**, aus $o_2,p_2$-Tetraoxybenzophenon, einem Spaltungsproduct des Fluoresceïnchlorids bei der Kalischmelze durch Erhitzen gewonnen, bildet farblose Nadeln und stark violettblau fluorescirende alkalische Lösungen (B. **30**, 969). 1,3,7-**Trioxyxanthon, Gentiseïn** $C_{12}H_7(OH)_3O_2(+2H_2O)$, F. 315°, synthetisch aus Hydrochinoncarbonsäure mit Phloroglucin gewonnen, färbt gebeizte Baumwolle hellgelb; sein Monomethylaether ist das in der Enzianwurzel, *Gentiana lutea*, vorkommende **Gentisin** (B. **27**, 190; **29**, R. 221). **Dinaphtoxanthone, Phenonaphtoxanthone** vgl. B. **25**, 1641 u. a. O.

Verwandt mit den Xanthonen sind die **Fluorane, Fluorone** und **Fluorime** (B. **25**, 2119; **27**, 2887):

$$C_6H_4<\underset{O}{\overset{C(\cdot C_6H_4-CO\cdot O)}{>}}C_6H_4 \qquad O{:}C_6H_3<\underset{O}{\overset{C\cdot R}{>}}C_6H_4 \qquad NH{:}C_6H_3<\underset{O}{\overset{C\cdot R}{>}}C_6H_7$$

Fluoran — Fluorone — Fluorime,

welche die Stammsubstanzen der Fluoresceïnfarbstoffe sind (S. 487, 489). Zu den Fluorimen gehört auch **Pyronin** $(CH_3)_2N.C_6H_3<\underset{O}{\overset{CH}{>}}C_6H_3{:}N(CH_3)_2Cl$ ein Farbstoff, welcher aus Dioxy-tetramethyldiamidodiphenylmethan durch Wasserabspaltung und Oxydation gewonnen wird; die Leukoverbindung des Pyronins ist das 2,7-Tetramethyldiamidoxanthen (S. 709); durch Oxydation in alkalischer Lösung wird das Pyronin in **Tetramethyldiamidoxanthon**, F 241°, übergeführt. Pyronin färbt Seide und tannirte Baumwolle schön rosa (B. **27**, 2896, 3304; **29**, R. 1129).

Weitere Fluoron- und Fluorimderivate s. A. **299**, 358; B. **31**, 143, 266; C. 1900 I, 602.

## 2. Sechsgliedrige Ringe mit einem S-Glied.

Sechsgliedrige Ringe, welche Schwefel als Heteroatom enthalten, liegen in den Derivaten des hypothetischen **Penthiophens** $CH_2<\underset{CH=CH}{\overset{CH=CH}{}}>S$, eines Ringhomologen des Thiophens (S. 609), vor, die bisher nur in geringer Zahl bekannt geworden sind.

β-**Methylpenthiophen** $C_5H_5(CH_3)S$, Oel, Kp. 134°, $D_{19}$ 0,994, entsteht aus α-Methylglutarsäure mit $P_2S_3$ in ähnlicher Weise wie Thiophen aus Bernsteinsäure (S. 610) (B. **19**, 3266):

$$\text{α-Methylglutarsäure}\quad CH_2<\underset{CH_2-CO_2H}{\overset{CH(CH_3)CO_2H}{}} \xrightarrow{P_2S_3} CH_2<\underset{CH=CH}{\overset{C(CH_3)=CH}{}}>S \quad \text{Methylpenthiophen.}$$

Es färbt sich mit Isatin oder Phenanthrenchinon und Schwefelsäure wie die Thiophene. Im übrigen ist es unbeständiger als die Thiophene und wird schon durch ganz verdünnte Chamäleonlösung verbrannt. Mit Acetylchlorid und $Al_2Cl_6$ gibt es: **Acetylmethylpenthiophen** $C_5H_4(COCH_3)(CH_3)S$, Kp. 235°.

Ein Dibenzoderivat des Penthiophens ist das

**Thioxanthen** oder *Methylendiphenylensulfid* $C_6H_4<\underset{S}{\overset{CH_2}{>}}C_6H_4$, F. 128°, Kp. 340°. Es bildet sich pyrogen aus Phenyl-tolylsulfid, sowie durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor aus seinem Keton, dem

**Thioxanthon**, *Benzophenonsulfid* $C_6H_4<\underset{S}{\overset{CO}{>}}C_6H_4$, F. 207°, Kp. 372°;

letzteres ist isomer mit Xanthion (S. 709); es entsteht aus Thiophenylsalicylsäure durch $SO_4H_2$ (A. **263**, 1); durch Oxydation gibt es ein Sulfon: $CO(C_6H_4)_2SO_2$, welches auch durch Oxydation des aus Diphenylmethan mit Chlorsulfonsäure erhältlichen **Diphenylmethansulfon** $CH_2(C_6H_4)_2SO_2$, F. 170°, entsteht (C. 1898 II, 347). Aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan entsteht durch Behandlung mit einer Lösung von Schwefel in rauch. Schwefelsäure der dem Pyronin entsprechende Farbstoff **Thiopyronin** $(CH_3)_2NC_6H_3<{}^{S}_{CH}>C_6H_3{:}N(CH_3)_2Ac$, welches durch Oxydation **Tetramethyldiamidothioxanthon** $CO[C_6H_3N(CH_3)_2]_2S$, F. 288°, liefert (J. pr. Ch. [2] **65**, 499). Ueber Tetramethyldiamidophenylmethansulfon und Tetramethyldiamidobenzophenonsulfon s. B. **33**, 965.

## 8. Sechsgliedrige Ringe mit einem N-Glied.

## I. Pyridingruppe.

Das Pyridin $C_5H_5N$ ist die Stammsubstanz vieler Pflanzenalkaloïde. Die Pyridinverbindungen zeigen ähnlich den Benzolverbindungen eine sehr grosse Beständigkeit gegen Oxydationsmittel, insofern die Pyridinabkömmlinge mit Seitenketten, z. B. die Alkylpyridine $C_5H_4(CH_3)N$, $C_5H_3(CH_3)_2N$ u. s. w., wie die Alkylbenzole durch Oxydation in Carbonsäuren übergehen, ohne dass der Pyridinkern angegriffen wird. Wie bei den aromatischen Verbindungen, nimmt man zur Erklärung dieses Verhaltens in den Pyridinverbindungen einen dem sechsgliedrigen Benzolring ähnlichen aus fünf Kohlenstoffatomen und einem N-Atom bestehenden sechsgliedrigen Ring an, dessen Wasserstoffverbindung das Pyridin ist: Benzol, in dem eine CH- oder Methin-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.

Für das Pyridin kommen folgende Structurformeln in Betracht: 1. die Formel von Körner und 2. die Formel von Riedel, die sich dadurch von einander unterscheiden, dass in der Formel von Körner das N-Atom an zwei Kohlenstoffatome, in der Formel von Riedel an drei Kohlenstoffatome gebunden ist. Zu dieser Formel gesellt sich 3. die von Bamberger und v. Pechmann befürwortete centrische Formel des Pyridins (B. **24**, 3151), die sich einer experimentellen Begründung entzieht (vgl. auch S. 34):

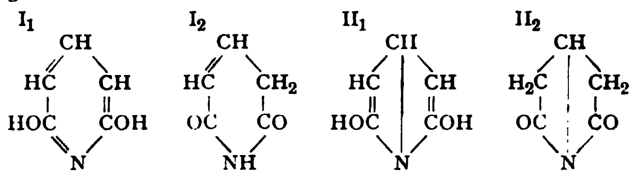
```
       I γ                    II γ                 III
        CH                     CH                   CH
      //  \                   / ' \               HC<  '  >CH
 β HC      CH β¹       β HC    '   CH β¹            |       |
    |      ||              ||  |   ||             HC<  :  >CH
 α HC      CH α¹       α HC    '   CH α¹              \   /
      \\  /                 \  :  /                    N
        N                     N
```

Um die Frage experimentell zu entscheiden, ob in dem Pyridin das N-Atom an zwei oder an drei Kohlenstoffatome gebunden ist, stellte Kekulé[1]) eine Reihe von Versuchen an, ausgehend von folgender Ueberlegung. Denkt

---

[1]) B. **23**, 1265 und nach gütigen Privatmittheilungen.

man sich in den beiden Pyridinformeln I und II die $\alpha$-Wasserstoffatome durch zwei OH-Gruppen ersetzt, so wird dadurch der Zusammenhang zwischen N und den nunmehr mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatomen gelockert. Dies wird sofort einleuchtend, wenn man die C(OH)-Gruppen in die Ketoform umgelagert denkt:




Die gewöhnliche Schreibweise des Pyridins verschleiert den Zusammenhang dieser Pyridinderivate mit den aliphatischen Verbindungen, als deren Abkömmlinge sie betrachtet werden können. Klarer lässt die folgende Schreibweise diesen Zusammenhang hervortreten:

$I_2$: OC, HC, HC, $H_2C$, OC — NH

$II_2$: OC, $H_2C$, HC, $H_2C$, OC — N

Man sieht dann leicht, dass durch die Formel $I_2$ ein Glutaconsäureabkömmling: das Glutaconsäureimid und durch die Formel $II_2$ ein $\beta$-Amidoglutarsäureabkömmling, ein inneres Imid der $\beta$-Amidoglutarsäure dargestellt wird. Nach der Formel $II_2$ würde dem inneren $\beta$-Amidoglutarsäureimid eine ähnliche Constitution zukommen, wie sie von Kekulé für das Fumarimid vermuthet wurde, und da letzteres aus äpfelsaurem Ammonium entstehen soll, so ging Kekulé von der $\beta$-*Oxyglutarsäure* aus und versuchte aus ihrem Ammoniumsalz durch Erhitzen das Homofumarimid zu gewinnen, allein ohne Erfolg. Nunmehr versuchte Kekulé von dem $\beta$-*Oxyglutarsäurediamid* ($+ 2H_2O$), von der *Glutaconaminsäure* und dem *Glutacondiamid* aus zum Pyridin zu gelangen. In der That liefern die genannten drei Substanzen mit concentrirter Schwefelsäure das *Glutaconimid* oder *Dioxypyridin* der Formel $I_2$. Das Vorhandensein der Imidogruppe wurde festgestellt durch Umwandlung der Natriumverbindung des Glutachconimids in *Methylglutaconimid*, aus dem HJ-Säure Methylamin abspaltete, und durch Darstellung des *Nitrosoglutaconimides*. Durch Aufspaltung des Glutaconimides entstand Glutaconsäure. Den Einwand, dass hierbei zunächst $\beta$-Amidoglutarsäure gemäss Formel $II_2$ entstehe und aus dieser durch Abspaltung von $NH_3$ Glutaconsäure, widerlegt auch das Verhalten der $\beta$-Amidoglutarsäure, die unter denselben Bedingungen keine Glutaconsäure ergibt. Ebensowenig liefert die $\beta$-Amidoglutarsäure: Glutaconimid oder einen isomeren Körper; der Ringschluss misslang.

Den Zusammenhang des Glutaconimids mit Pyridin, das bei der Destillation des Glutaconimids mit Zinkstaub entsteht, wies Kekulé durch Umwandlung des Glutaconimids mittelst $PCl_5$ in *Pentachlorpyridin* nach, identisch mit dem Pentachlorpyridin aus Pyridin.

Auf Grund dieser Thatsachen hält es Kekulé für sehr wenig wahrscheinlich, dass in dem Pyridin der Stickstoff an die drei Kohlenstoffatome $\alpha, \alpha_1, \gamma$ gebunden ist, wie es Riedel's Formel verlangt, während die Körner'sche

Formel mit den Versuchsergebnissen ganz im Einklang steht, also durch sie gestützt wird.

Die centrische Formel des Pyridins, bei der sich die *„centrischen Bindungen“* in labilem Gleichgewicht befinden, erlaubt es, manche Uebergänge ohne Verschiebung der doppelten Bindung zu erklären, trennt dafür das Pyridin von Verbindungen, die, wie z. B. die Glutaconsäure und das Glutaconimid in nahen genetischen Beziehungen zum Pyridin stehen.

Wichtig für die Erkenntniss der Constitution des Pyridins ist ferner seine Bildung aus Piperidin (Hexahydropyridin oder Pentamethylenimin S. 731), welches durch Erhitzen von HCl-Pentamethylendiamin oder δ-Chloramylamin entsteht:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NH \longrightarrow CH\begin{matrix}\nearrow\\\searrow\end{matrix}\begin{matrix}CH-CH\\CH=CH\end{matrix}\begin{matrix}\searrow\\\nearrow\end{matrix}N,$$

sowie die Bildung, aus den ebenfalls synthetisch gewonnenen Benzopyridinen, Chinolin und Isochinolin (S. 739 u. 753):

$$\begin{matrix}CH=CH-C-CH=CH\\ | \qquad\quad \| \qquad | \\ CH=CH-C-N=CH\\ \text{Chinolin}\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}COOH.C-CH=CH\\ \| \qquad | \\ COOH.C-N=CH\\ \text{Pyridindicarbonsäure}\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH-CH=CH\\ \| \qquad | \\ CH-N=CH\\ \text{Pyridin.}\end{matrix}$$

Das Pyridin und eine Reihe seiner Homologen entstehen bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen und finden sich daher im Steinkohlentheer (S. 43), Schiefertheer, Braunkohlentheer (wenig) und im Knochenöl (vgl. S. 614); über das Vorkommen von Pyridin im Fuselöl vgl. B. **30**, 224.

Aus dem Knochenöl wurden die ersten Pyridinbasen von Anderson 1846 isolirt. Eingehender wurden dieselben 1879 und in den folgenden Jahren von Weidel und Schülern, sowie von Ladenburg und anderen untersucht.

Ihre Entstehung verdanken die Pyridinbasen im Knochenöl der Wechselwirkung von Fetten (Glycerinestern) mit ammoniakhaltigen Substanzen (wie Eiweiss u. dergl.), indem wahrscheinlich das aus den ersteren entstehende Acroleïn mit dem Ammoniak sich zu Pyridinen condensirt (vgl. synthetische Bildungsweise 1). Fettfreier Knochenleim liefert nämlich keine Pyridinbasen, sondern hauptsächlich Pyrrole (S. 615) (B. **13**, 83). Gegenwärtig gewinnt man die Pyridinbasen meist aus dem Steinkohlentheer (A. **247**, 1). Sie finden sich in der *Reinigungssäure*, aus der sie leicht gewonnen werden zunächst als sog. Pyridinbasengemenge, welches zur Zeit in Deutschland auch zur Denaturirung des Spiritus verwendet wird.

**Synthetische Bildungsweisen von Pyridinderivaten:** 1. Beim Erhitzen von *Aldehydammoniaken* für sich oder mit Aldehyden und Ketonen entstehen Alkylpyridine (A. **59**, 298; **155**, 310; B. **23**, 685 u. a.), z. B.:

$$CH_3CHO.NH_3 + 3CH_3CHO = C_5H_3(CH_3)(C_2H_5)N + 4H_2O$$

α-Methyl-β-aethylpyridin (Aldehydcollidin).

Bei dieser Reaction bilden sich offenbar durch Condensation mehrerer Aldehydmolecüle zunächst ungesättigte Aldehyde mit längerer Kohlenstoffkette, die sich dann mit dem Ammoniak unter Ringschluss condensiren. β-*Pikolin* (S. 718) kann auch dargestellt werden durch Erhitzen von Glycerin mit $P_2O_5$

und ammoniakhaltigen Substanzen wie Acetamid oder besser Ammoniumphosphat (B. **24**, 1676), wobei als Nebenproducte homologe Pyridine und Pyrazine entstehen (s. d.).

2. Eine sehr allgemeine Methode der Synthese von Pyridinderivaten besteht in der Condensation von β-*Diketoverbindungen* mit *Aldehyden* und *Ammoniak* (Pyridinsynthesen von Hantzsch):

Beispiel a): Aus Acetessigester (2 Mol), Acetaldehyd und $NH_3$ (oder Aldehydammoniak) entsteht *Dihydrocollidindicarbonsäureester* oder 1,3,5-Trimethyldihydropyridindicarbonsäureester, der sich leicht durch Entziehung zweier H-Atome in das betr. Pyridinderivat überführen lässt (A. **215**, 1; B. **18**, 2579):

$$\begin{array}{cccccc} & CH_3 & & & & CH_3 \\ CO_2R.CH_2 & OCH & CH_2.CO_2R & -3H_2O & CO_2R.C_ & CH_C.CO_2R \\ | & & | & \longrightarrow & \| & \| \\ CH_3.CO & NH_3 & CO.CH_3 & & CH_3\,C_ & NH_C.CH_3 \end{array}$$

Dihydrocollidindicarbonsäureester.

Der Acetaldehyd kann durch seine Homologen, durch Formaldehyd oder Benzaldehyd (B. **29**, R. 842), das zweite Mol. Acetessigester durch 1,3-Diketone wie Acetylaceton, Benzoylaceton ersetzt werden (B. **24**, 1669).

Man kann annehmen, dass bei obiger Reaction der Aldehyd mit dem Acetessigester zunächst Aethylidendiacetessigester $CH_3CH[CH(CO_2R).COCH_3]_2$ bildet, ein 1,5-Diketonderivat, das sich mit Ammoniak in ähnlicher Weise zum Pyridinring schliesst, wie die 1,4-Diketone mit $NH_3$ Pyrrole bilden (S. 602). Bemerkenswerth ist dabei, dass beim Ersatz des Ammoniaks durch primäre oder sekundäre Amine die Reaction bei der Bildung der Alkylidendiacetessigester stehen bleibt, welche auf diese Weise dargestellt werden (vgl. B. **31**, 738). Für die Aufklärung der Reaction ist ferner wichtig, dass sich der Dihydrocollidindicarbonsäureester und analoge Verbindungen auch in guter Ausbeute durch Condensation von Alkylidenacetessigester und β-Amidocrotonsäureester bilden, indem sich der letztere an die ungesättigte Bindung der ersteren addirt, worauf Ringschluss erfolgt (vgl. B. **24**, 1667; **31**, 761; **35**, 2172). Ferner erhält man ganz glatt Pyridinderivate, wenn man Oxymethylenacetessigester mit β-Amidocrotonsäureester condensirt (B. **26**, 2734) oder ganz allgemein $NH_3$ einwirken lässt auf die 1,5-Diketone, die man durch Condensation des Aethoxymethylenacetessigesters und analog. zusammengesetzter Verbindungen mit β-Ketonsäureestern oder 1,3-Diketonen erhält (B. **28**, R. 491; A. **297**, 12; B. **36**, 2180):

$$\begin{array}{lcl} -CO-C-CO- & & -CO-C-C- \\ HC\lessdot & + NH_3 \longrightarrow & HC\lessdot \quad \gtrdot N \\ -CO-CH \quad CO- & & -CO-C=C- \end{array}$$

Aus Malonester und β-Aminocrotonsäureester entsteht ähnlich α,γ-Dioxypicolinsäureester, aus Malonester und Acetylacetonimin Oxylutidincarbonsäureester (B. **35**, 2390):

$$\begin{array}{ccccc} ROCO & & H_2N.CCH_3 & & (HO)C{=}N\text{———}CCH_3 \\ | & + & \| & \longrightarrow & | \qquad\qquad \| \\ ROCOCH_2 & & (CH_3)COCH & & ROCOC{=}C(CH_3)-CH \end{array}$$

Beispiel b): Aus Acetessigester (1 Mol.) und Acetaldehyd (2 Mol.) mit $NH_3$ entsteht 1,3-Dimethylpyridin-2-carbonsäureester;

$$\begin{array}{lll} & CH_3 & \\ CH_3 & OCH & CH_2.CO_2R \\ | & & | \\ HCO & NH_3 & CO.CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \quad CH_3 \\ CH=C_C.CO_2R \\ | \qquad \| \\ CH=N_C.CH_3 \end{array} (+3H_2O+2H)$$

1,3-Dimethylpyridin-2-carbonsäureester.

Der Mechanismus der Reaction wird ein ähnlicher sein wie in Beispiel a; das primär gebildete Dihydroproduct wird jedoch vermutlich durch überschüssigen Aldehyd zum entsprechenden Pyridin oxydirt. Durch Anwendung verschiedener Aldehyde kann man auch diese Reaction variiren.

3. 1,5-Diketone, deren Ketogruppen an Phenylreste gebunden sind (1,3-Dibenzoylparaffine), geben auch durch Einwirkung von Hydroxylamin Pyridine (A. **281**, 36; vgl. **303**, 225).

$$C_6H_5CH\begin{array}{l}\diagup CH(C_6H_5)-CO.C_6H_5 \\ \diagdown CH(C_6H_5)-CO.C_6H_5\end{array} + NH_2OH = C_6H_5C\begin{array}{l}\diagup C(C_6H_5)=C-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad \gg N + 3H_2O \\ \diagdown C(C_6H_5)-C-C_6H_5\end{array}$$

Benzamaron Pentaphenylpyridin.

Auch einige Oxime von Diolefinmonoketonen liefern bei der trockenen Destillation Pyridine (B. **28**, 1726; **29**, 613; **32**, 1935):

$$\begin{array}{l} CH\text{——}CH=CH \\ C_6H_5\dot{C}H \quad HON=\dot{C}.CH_3 \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l} CH-CH=CH \\ C_6H_5\dot{C}\text{——}N=\dot{C}CH_3 \end{array}$$

Cinnamenylidenacetoxim $\alpha,\alpha_1$-Phenylmethylpyridin;

aus $C_6H_5CH:CH.CH:CH.C(NOH)C_6H_4CH_3$ und $CH_3C_6H_4CH:CH.CH:CH.C(NOH)C_6H_5$ erhält man dasselbe $\alpha$-Phenyl-$\alpha_1$-tolylpyridin, ein Beweis für die Identität der $\alpha$- und $\alpha_1$-Stellung bez. für die symmetrische Structur des Pyridins (B. **36**, 845).

4. Pyridine entstehen durch Oxydation der synthetischen Hexahydropyridine, Piperidine oder Pentamethylenimide (S. 731) mit $SO_4H_2$ oder Silberacetat (B. **25**, 1621):

$$\begin{array}{l} CH_2_CH_2_CH_2Br \\ \dot{C}H_2_CH_2_NH_2 \end{array} \xrightarrow{-HBr} \begin{array}{l} CH_2_CH_2_CH_2 \\ \dot{C}H_2_CH_2_\dot{N}H \end{array} \xrightarrow{-6H} \begin{array}{l} CH=CH_CH \\ \dot{C}H=CH_\ddot{N} \end{array}$$

δ-Bromamylamin Piperidin Pyridin.

5. Oxypyridinderivate (Pyridone) entstehen aus den Pyronderivaten (S. 704) mit Ammoniak, indem das Brückensauerstoffatom der Pyrone durch die NH-Gruppe ersetzt wird.

6. $\alpha,\alpha_1$-Dioxypyridine, welche man auch als Imide der Glutaconsäure und ihrer Homologen auffassen kann, entstehen aus Glutaconaminsäure und dergl. durch Ringschluss (vgl. S. 712); ähnlich entsteht aus Aconitsäureester mit $NH_3$, sowie aus Citramid: Dioxypyridincarbonsäure, *Citrazinsäure*

7. Derivate des Glutaconimids entstehen ferner synthetisch durch Condensation von Acetessigestern und Cyanessigester mit Ammoniak oder primären Aminen oder durch Condensation von Benzaldehyd (1 Mol.), $NH_3$ und Cyanessigester (2 Mol.) (B. **29**, R. 654; C. 1897 I, 927; 1899 II, 118):

$$\begin{array}{lll} CH_3 & & \\ RCH_\dot{C}O & & H_2C.CN \\ \dot{O}COC_2H_5 & NH_3 & C_2H_5OCO \end{array} \dashrightarrow \begin{array}{l} \quad CH_3 \\ RCH_\dot{C}=CCN \\ O\dot{C}\text{——}NH_\dot{C}O \end{array}$$

Aehnlich werden α-Pyridone gewonnen durch Condensation von β-Amidoketonen wie Diacetonamin $CH_3COCH_2C(CH_3)_2NH_2$ oder Acetylacetonamin $CH_3CO.CH{:}C(CH_3)NH_2$, mit Cyanessigester (B. **26**, R. 493), sowie von β-Amidocrotonsäureester mit Alkylidenmalonsäureestern (vgl. S. 714 u B. **31**, 761).

8. Zur Synthese von α,γ-Dioxypyridinen gelangt man durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf β-Acetamidocarbonsäureester (C. 1899 II, 462):

$$\begin{array}{ccc} CH\text{—}COOR\;\; CH_3 & & CH\text{—}C(OH)=CH \\ CH_3\ddot{C}\text{——}NH\text{——}\dot{C}O & \longrightarrow & CH_3\dot{C}\text{——}N=\!=\!\dot{C}(OH) \\ \beta\text{-Acetamidocrotonsäureester} & & \alpha,\gamma\text{-Dioxypicolin.} \end{array}$$

9. Merkwürdig ist die Bildung von β-Chlor- und β-Brompyridin aus Pyrrolkalium oder Pyrrol und $NaOC_2H_5$ beim Erhitzen mit $CCl_3H$ und $CBr_3H$ (S. 616).

Mit $CH_2I_2$ entsteht Pyridin, mit $C_6H_5CHCl_2$ β-Phenylpyridin (B. **20**, 191). Aus Alkylpyrrolen entstehen beim Erhitzen mit Salzsäure Alkylpyridine (B. **19**, 2196).

Verhalten: Die Pyridinbasen sind farblose Flüssigkeiten von eigenthümlichem Geruch. Das Pyridin mischt sich mit Wasser, die Löslichkeit der höheren homologen Glieder nimmt rasch ab und ist in der Kälte häufig grösser als in der Wärme. Die Pyridine sind tertiäre Basen, bilden daher mit einem Aequivalent der Säuren:

1. *Salze.* Die Platindoppelsalze der Formel $(C_5H_5N.HCl)_2PtCl_4$ verlieren bei längerem Kochen mit Salzsäure 2HCl unter Bildung von $(C_5H_5N)_2PtCl_4$ (vgl. Pyrazole S. 650). Mit vielen anorganischen Salzen geben die Pyridine additionelle Verbindungen, von denen diejenigen mit $HgCl_2$ und $AuCl_3$ characteristisch und zur Trennung einzelner Basen von einander geeignet sind (A. **247**, 1; vgl. C. 1897 II, 129, 311).

2. Mit Jodalkylen vereinigen sich die Pyridine in z. Th. heftiger Reaction zu *Alkylpyridiniumjodiden.* Ebenso wie Jodalkyl addiren die Pyridine auch Chloressigsäure und deren Homologe unter Bildung von *Pyridinbetaïnen,* ferner Säurechloride u. a. m.

Wenn man die Alkylpyridiniumjodide mit Natronlauge behandelt, so lagern sich die intermediär wahrscheinlich entstehenden Pyridiniumhydroxyde in die meist ebenfalls leicht veränderlichen isomeren α-Oxydihydropyridine um, welche bei Zusatz von Ferricyankali in die n-Alkyl-α-pyridone übergehen (B. **35**, 2588):

$$\begin{array}{ccccc} HC=CH\text{—}CH & & HC=CH\text{—}CH(OH) & & HC=CH\text{—}CO \\ H\dot{C}\text{—}CH\text{—}\ddot{N}R(OH) & \longrightarrow & H\dot{C}=CH\text{—}\dot{N}R & \longrightarrow & H\dot{C}=CH\text{—}\dot{N}R. \end{array}$$

4. Durch Erhitzen auf 300° bilden die Alkylpyridiniumjodide: Alkylpyridine unter *Wanderung* der *Alkylgruppe* an das α- oder γ-C-Atom (Ladenburg, B. **17**, 772), ähnlich wie n-Alkylaniline homologe Aniline liefern (S. 75).

5. Methylgruppen in α-Stellung und in geringerem Maasse auch solche in γ-Stellung vermögen sich im Gegensatze zu β-ständigen Alkylgruppen mit Aldehyden, wie Formaldehyd, Chloral, Benzaldehyd, aldolartig zu condensiren, die so entstehenden *Alkine* spalten z. Th. leicht Wasser ab unter Bildung von Olefingruppen (*Stilbazolen*) (B. **34**, 2223); wie Aldehyd verhalten sich auch Phtalsäure-anhydrid und -imid (B. **36**, 1653).

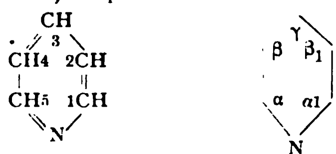
6. Durch Oxydationsmittel wie Salpetersäure, Chromsäure werden die Pyridine meist nicht angegriffen, dagegen werden durch Kaliumpermanganatlösung alle homologen Pyridine, auch die Phenylpyridine, zu *Pyridincarbonsäuren* (S. 725) oxydirt, welche bei der Destillation mit Kalk schliesslich Pyridin liefern.

Bemerkenswerth ist hierzu, dass die Phenyl- und Benzylpyridine mit Permanganat in saurer Lösung zwar Pyridincarbonsäuren liefern, in alkalischer Lösung jedoch hauptsächlich zu Benzoësäure oxydirt werden (B. **37**, 1373).

7. Reductionsmittel, wie Natrium und Alkohole, führen die Pyridinbasen in *Hexahydropyridine* oder Piperidine über, welche durch verschiedene Methoden zu Fettkörpern aufgespalten werden können (vgl. Piperidin-Spaltungen S. 732). Durch Erhitzen mit HJ werden die Pyridine zu *Paraffinen* reducirt, so Pyridin zu Pentan.

8. *Halogen-*, *Nitro-*, *Sulfosäure*-derivate (S. 721) werden aus den Pyridinen weit schwieriger gewonnen als aus den Benzolen.

*Isomerien.* Die aus dem Pyridin durch Ersetzung der Wasserstoffatome entstehenden Derivate können in ihren möglichen Isomerieen aus den gegebenen Structurformeln leicht abgeleitet werden und sind den Isomerieen der Benzolderivate ganz analog. Bezeichnet man die 5 Wasserstoffatome des Pyridinkerns mit Zahlen oder Buchstaben, entsprechend dem Schema




so sind die Stellungen 1 und 5, ferner 2 und 4 (ähnlich wie im Benzol) gleichwerthig (vgl. S. 26 u. 715). Erstere kann man als Ortho-, letztere als Metastellungen bezeichnen, während der nur einmal vorhandene Ort 3 der Parastellung des Benzols entspricht. Es ergibt sich hieraus, dass die Monoderivate des Pyridins $C_5H_4(X)N$ in je drei Isomeren existiren können, während von den Biderivaten $C_5H_3(X_2)N$ je 6 Isomere möglich sind. Es wird dies durch die Existenz von 3 Methyl-, Propyl- und Phenyl-pyridinen $C_5H_4(R)N$, von 3 Pyridinmonocarbonsäuren $C_5H_4(CO_2H)N$, von 6 Dicarbonsäuren u. s. w. bestätigt. Die Ortsbestimmung der Pyridinderivate ergibt sich häufig durch Ueberführung derselben in Carbonsäuren des Pyridins.

Die Constitution der Pyridinmonocarbonsäuren. Die Constitution der Pyridin-α-carbonsäure oder Picolinsäure und der Pyridin-β-carbonsäure oder Nicotinsäure folgt aus ihrer Entstehung bei der Oxydation von

$\alpha$- und beziehungsweise $\beta$-Phenylpyridin. $\alpha$- und $\beta$-Phenylpyridin sind aus $\alpha$- und $\beta$-Naphtochinolin erhalten worden: durch deren Oxydation zunächst $\alpha$- und $\beta$-Phenylpyridindicarbonsäuren entstehen, aus welchen durch Abspaltung von $2CO_2$ die Phenylpyridine gebildet werden. Dieser Constitutionsbeweis setzt demnach die Constitution von $\alpha$- und $\beta$-Naphtochinolin (S. 751) voraus: die Ableitung der Constitution der Picolinsäure veranschaulicht das nachfolgende Schema:

CH=CH → $CO_2H$ $CO_2H$ → → $CO_2H$

$\alpha$-Naphtochinolin | $\alpha$-Phenylpyridin-dicarbonsäure | $\alpha$-Phenylpyridin | Pyridin-$\alpha$-carbonsäure $\alpha$-Picolinsäure.

Eine einfachere Methode der Ortsbestimmung ist aus dem Verhalten der Pyridindicarbonsäuren abgeleitet worden (Rec. trav. chim. **4**, 290; B. **19**, R. 27; vgl. a. B. **18**, 2967): Die durch Oxydation von Chinolin entstehende Chinolinsäure (Pyridindicarbonsäure) hat die Stellung (1, 2), die aus Isochinolin entstehende Cinchomeronsäure die Stellung (2, 3). Die Chinolinsäure liefert beim Erhitzen durch Abspaltung von $1CO_2$ Nicotinsäure, die Cinchomeronsäure aber Nicotinsäure und Isonicotinsäure; die Nicotinsäure ist daher $\beta$ = 2-Pyridincarbonsäure, die Isonicotinsäure $\gamma$ = 3-Pyridincarbonsäure.

**Pyridin** $C_5H_5N$, Kp. 115,2°, $D_{15}$ 0,989 (C. 1903 I, 524), wird aus Knochenöl gewonnen und entsteht aus allen Pyridincarbonsäuren durch Destillation mit Kalk. Sein zerfliessliches HCl-Salz $C_5H_5N.HCl$ gibt mit $PtCl_4$ ein schwer lösliches Platindoppelsalz $PtCl_4(C_5H_5N.HCl)_2$, F. 240°. Pyridinquecksilberverbindungen s. B. **29**, R. 295. Jodmethylat $C_5H_5N(CH_3)J$, F. 117° (B. **29**, R. 994).

Pyridinbetaïn $C_5H_5N\langle{}^{CH_2-CO}_{\quad\;\, O}$, F. 150° u. Z., entsteht aus Pyridin und Chloressigsäure (B. **23**, 2609); ähnlich vereinigt sich das Pyridin mit einer Reihe anderer Alkylhaloïde sowie mit Acetonylchlorid und Phenacylbromid zu den Verbindungen $C_6H_5N(Cl)CH_2COCH_3$ und $C_6H_5.N(Br)CH_2COC_6H_5$ (C. 1899 I, 116; 1900 II, 581): über die Addition von Pyridin mit Dinitrochlorbenzol s. B. **32**, 2571, 2834. Phosgen tritt mit 2 Mol. Pyridin zu Pyridincarbonylchlorid $[C_5H_5N(Cl)]_2CO$ zusammen (C. 1900 II, 460); über Addition von Pyridin mit Säurechloriden s. B. **26**, R. 54; Gaz. chim. ital. **39** II, **445**; vgl. a. S. 244 u. 330. — Ueber die Bildung von Farbstoffen bei der Einwirkung von Bromcyan und Anilinen auf Pyridin vgl. J. pr. Ch. [2] **69**, 105.

Mit Na und Alkohol reducirt gibt das Pyridin Piperidin, mit HJ erhitzt norm. Pentan.

**1. Homologe Pyridine.** **Methylpyridine** $C_5H_4(CH_3)N$ **Picoline** (von pix Theer, weil sie aus Knochentheer gewonnen wurden): $\alpha$-Picolin, Kp. 130°, $D_{15}$ 0,949, gibt durch Oxydation *Picolinsäure*, $\beta$-Picolin, Kp. 143°, $D_{15}$ 0,961 entsteht durch Destillation von Strychnin (s. Alkaloïde) (B. **23**, 3555), ferner beim Erhitzen von Glycerin mit Ammoniumphosphat (S. 714), sowie auch durch Er-

hitzen von Trimethylendiaminchlorhydrat (B. **23**, 2730); gibt durch Oxydation *Nicotinsäure*. $\gamma$-Picolin, F. 144°, $D_{15}$ 0,957, wird auch neben $\alpha$-Methylpyridin in geringer Menge durch Erhitzen von Pyridinjodmethylat (S. 716) erhalten: gibt *Isonicotinsäure*.

**Dimethylpyridine, Lutidine** $C_5(CH_3)_2H_3N$: im Knochenöl sind hauptsächlich $\alpha,\alpha_1$-Lutidin, Kp. 142°, D. 0,942, $\alpha,\gamma$-Lutidin, Kp. 157°, D. 0,949, und $\beta,\gamma$-Lutidin, Kp. 164°, enthalten (B. **21**, 1006; **29**, 2996); letzteres findet sich auch im schottischen Schieferöl (C. 1903 II, 205). $\beta,\beta_1$-Lutidin, Kp. 170°, wird aus seiner Carbonsäure (B. **23**, 1113) erhalten und findet sich im Steinkohlentheer neben $\alpha,\beta_1$-Lutidin, Kp. 160° (B. **37**, 2062).

$\alpha$-**Aethylpyridin** $C_5(C_2H_5)H_4N$, Kp. 148°, D. 0,949, und $\gamma$-**Aethylpyridin**, Kp. 165°, D. 0,952, werden durch Erhitzen von Pyridinjodaethylat, $\alpha$-Aethylpyridin auch aus Methylol-$\alpha$-picolin (S. 724) durch Reduction, $\beta$-**Aethylpyridin**, Kp. 166°, neben der $\gamma$-Verbindung durch Destillation von Cinchonin oder Brucin (s. Alkaloïde) mit Kali gewonnen.

1,3,5-**Trimethylpyridin, Collidin** $C_5(CH_3)_3H_2N$, Kp. 172°, wird aus dem synthetischen Dihydrocollidindicarbonsäureester (S. 714) durch Oxydation Verseifung und $CO_2$-Abspaltung dargestellt, findet sich auch im schottischen Schieferöl (C. 1903 II, 205); 1,3,4-**Collidin**, Kp. 165—168°, im Steinkohlentheer (B. **29**, 2998). 1,2,3-**Trimethylpyridin**, Kp. 185—188° (C. 1900 I, 1161), gibt durch Oxydation Carbocinchomeronsäure. 1,4-**Methylaethylpyridin**, *Aldehydcollidin* $C_5(CH_3)(C_2H_5)H_3N$, Kp. 178°, ist aus verschiedenen Aldehydverbindungen erhalten worden (S. 713). 2,3-**Methylaethylpyridin**, *$\beta$-Collidin*, Kp. 190—200°, aus Cinchonin durch Destillation mit Kali (B. **35**, 1351).

$\alpha$-**Propylpyridin, Conyrin** $C_5(C_3H_7)H_4N$, Kp. 167°, wird aus Coniin (s. Alkaloïde) durch Destillation mit Zinkstaub gewonnen. $\alpha$-**Isopropylpyridin**, Kp. 158°, entsteht neben der $\gamma$-Verbindung (Kp. 178°) durch Erhitzen von Pyridinjodpropylat oder -jodisopropylat, ferner aus Dimethylol-$\alpha$-picolin (S. 724) durch Reduction; ähnlich wird $\gamma$-**Tertiärbutylpyridin** $C_5H_4N[\gamma]C(CH_3)_3$, Kp. 196° bis 197°, aus Trimethylol-$\gamma$-picolin (S. 725) gewonnen.

**Parvolin, v-Tetramethylpyridin**, Kp. 227—230°, im Steinkohlentheer (B. **28**, 796).

$\alpha$- und $\gamma$-**Benzylpyridin** $C_5H_4N(CH_2C_6H_5)$, Kp. 276° und 287°, aus Pyridinchlor- oder -jodbenzylat bei 270° neben einer geringen Menge $\beta$-**Benzylpyridin**, F. 34°, Kp. 287°, welches besser aus $\beta$-Benzoylpyridin (S. 725) durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor dargestellt wird (B. **36**, 2711).

$\beta,\beta_1$-**Dibenzylpyridin** $C_5H_3(C_7H_7)_2N$, F. 89°, erhält man durch Condensation von Benzaldehyd mit Benzoylpiperidin (S. 725) (A. **280**. 36).

$\alpha$- und $\beta$-**Phenylpyridin** $C_5(C_6H_5)H_4N$, Kp. 269° und 270°, werden aus ihren Carbonsäuren, den Spaltungsproducten von $\alpha$- und $\beta$-Naphtochinolin, durch $CO_2$-Abspaltung dargestellt (vgl. S. 718), das $\alpha$-Phenylpyridin auch aus dem $\alpha$-Phenyl-$\alpha_1$-pyridon (S. 723) durch Zinkstaubdestillation (B. **29**, 1678). p-**Nitrophenylpyridin**, F. 117°, aus Nitroisodiazobenzol und Pyridin (S. 120) gibt durch Reduction p-**Amidophenylpyridin**, F. 102°, welches durch Entamidiren $\alpha$-Phenylpyridin liefert (B. **29**, 167). **Dinitrophenylpyridin**, F. 118° (B. **29**, 279). $\gamma$-**Phenylpyridin**, F. 77°, Kp. 274°, durch Umformung des Condensationsproductes von Acetessigester mit Benzaldehyd und $NH_3$ (vgl. S. 714); ein Gemisch von $\alpha$- und $\gamma$-Phenylpyridin entsteht auch durch Einwirkung von Benzoldiazoniumsalzen auf Pyridin (vgl. B. **37**, 1370).

$\alpha,\alpha_1$-**Phenylmethylpyridin**, $C_5(C_6H_5)(CH_3)H_3N$, Kp. 281°, aus Cinnamylidenacetoxim (S. 714 u. B. **28**, 1727). $\alpha,\alpha_1$-**Diphenylpyridin**, F. 82°, wurde

gewonnen 1. durch Destillation des Oxims von Cinnamylenacetophenon (vgl. Bildungsw. 3 S. 715), 2. aus $\alpha,\alpha_1$-Diphenyl-$\gamma$-pyridincarbonsäure, die aus Diphenacylmalonsäure beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht, und 3. durch Oxydation von $\alpha$-Phenylnaphtocinchoninsäure (B. **29**, 798; **30**, 1499). 1,3,5-**Triphenylpyridin**, F. 137°, 1,2,4,5- und 1,2,3,5-**Tetraphenylpyridin**, F. 179° und 233°, und **Pentaphenylpyridin**, F. 179° und 240°, entstehen aus Benzaldiacetophenon, 1,3-Dibenzoyldiphenylpropan, Desoxybenzoïnbenzylidenacetophenon und Benzamaron mit Hydroxylamin (vgl. S. 715 Bldgsw. 3 u. A. **302**, 233, 240; **303**, 225).

$\gamma,\gamma$-**Dipyridyl** $(C_5H_4N)_2 + 2H_2O$, F. 73° (114°), Kp. 305°, bildet sich neben einem öligen polymeren Pyridin $(C_5H_5N)x$ aus Pyridin durch Einwirkung von Natrium (B. **24**, 1478). Aehnlich entsteht beim Erhitzen von $\alpha,\alpha_1$-Lutidin ein **Tetramethyldipyridyl** $[C_5H_2(CH_3)_2N]_2$, F. 149°; letzteres liefert bei der Oxydation eine Dipyridyltetracarbonsäure, die durch $CO_2$-Abspaltung in das $\gamma,\gamma$-Dipyridyl übergeht (B. **32**, 2209). $\beta,\beta$-**Dipyridyl**, F. 68°, Kp. 287°, aus seiner Dicarbonsäure, einem Oxydationsproduct des Phenanthrolins (S. 751). Ueber ein weiteres Dipyridyl vgl. B. **21**, 1077.

**Vinylpyridin** $C_5(C_2H_3)H_4N$, Kp. 160°, entsteht aus Picolylalkin (S. 724) durch $H_2O$-Abspaltung, aus Pyridyl-$\beta$-brompropionsäure (S. 730) durch $CO_2$ und HBr-Abspaltung, sowie beim Leiten von Aethylen mit Pyridindampf durch glühende Röhren (B. **20**, 1644; A. **265**, 229).

$\alpha$-**Propenylpyridin** $(C_5H_4N)CH{:}CHCH_3$, Kp. 290°, gewöhnlich Allylpyridin genannt, entsteht aus Picolin und Paraldehyd beim Erhitzen auf 260° (A. **247**, 26); es gibt bei der Reduction mit Na und Alkohol: Propylpiperidin oder inactives *Coniin* (S. 765). **Styrylpyridin**, *Stilbazol*, $C_5(CH{:}CHC_6H_5)H_4N$, F. 61°, Kp. 325°, durch Erhitzen von $\alpha$-Picolin mit Benzaldehyd und $ZnCl_2$; ähnlich reagirt der Benzaldehyd und seine Substitutionsproducte auch mit anderen $\alpha$-methylirten Pyridinen, wie $\alpha\alpha_1$-Methylphenylpyridin, $\alpha,\gamma$-Lutidin; $\alpha\alpha_1$-Lutidin gibt $\alpha\alpha_1$-Distyrylpyridine $ArCH{:}CH(C_5H_3N)CH{:}CHAr$ (B. **33**, 3444; **34**, 464, 1893; **35**, 2774, 2790; **36**, 118, 119, 1683).

**2. Halogenpyridine:** Am Kern halogensubstituirte Pyridine werden nur schwierig durch directe Einwirkung der Halogene auf Pyridine gewonnen: bei den homologen Pyridinen substituirt namentlich Brom zuweilen die Alkylgruppe (vgl. B. **25**, 2985; **28**, 1759). Leichter wird der Ersatz der Pyridinwasserstoffatome durch Erhitzen des Pyridins oder der Oxypyridine mit $PCl_5$ oder $SbCl_5$ erreicht.

Durch Erhitzen von Pyridin mit $PCl_5$ auf 210° bis 220° erhält man: $\alpha,\alpha_1$-**Dichlorpyridin**, F. 88°, das auch aus Dichlorisonicotinsäure $-CO_2$ entsteht, drei **Trichlorpyridine**, F. 50°, 68° und 72°, ferner 1,2,4,5-, 1,2,3,4- und 1,2,3,5-**Tetrachlorpyridin**, F. 91°, 22° und 75°, und als Hauptproduct **Pentachlorpyridin** $C_5Cl_5N$, F. 125°, das auch aus Dioxypyridin oder Glutaconimid mit $PCl_5$ (vgl. S. 712), sowie neben niedrigeren Chlorirungsproducten bei längerer Einwirkung von Chlor auf Pyridinchlorhydrat erhalten wird. Durch Erhitzen mit alkohol. $NH_3$ sind aus den höher chlorirten Pyridinen verschieden Amidochlorpyridine gewonnen worden (C. 1898 II, 349; 1899 II, 1055; 1900 I, 135, 350, 552, 818; II, 110, 482).

$\alpha$-**Chlorpyridin**, Kp. 166°, wird aus $\alpha$-Oxypyridin oder besser aus n-Alkylpyridonen (S. 722) mit $PCl_5$ dargestellt; ähnlich liefern die n-Alkylpyridone mit $POBr_3 + PBr_5$: $\alpha$-**Brompyridin**, Kp. 193°; behandelt man das

Chlorpyridin mit Jodmethyl, so entsteht α-**Jodpyridinjodmethylat** $C_5H_4JN(CH_3J)$ (B. **32**, 1297). β-**Chlor-** und β-**Brompyridin**, Kp. 148° und 170°, erhält man aus Pyrrol-Kalium mit $CCl_3H$ und $CBr_3H$ (S. 716). Homologe β-Halogenpyridine s. C. **1900** I, 817. α-**Phenyl**-$α_1$-**chlorpyridin**, F. 34°, aus Phenylpyridon s. B. **29**, 1679. γ-**Chlorlutidin** $C_5(CH_3)_2H_2ClN$, Kp. 176—178°, aus Lutidon (A. **331**, 254).

**3. Pyridinsulfosäuren:** β-**Pyridinsulfosäure** $C_5H_4(SO_3H)N$, entsteht aus Pyridin mit rauchender Schwefelsäure. Ihr Natriumsalz gibt durch Destillation mit CNK β-Cyanpyridin, das Nitril der Nicotinsäure (S. 726), durch Schmelzen mit Kali β-Oxypyridin. α-**Pyridinsulfosäure**, F. 240°, und **Lutidin**-γ-**sulfosäure** werden durch Oxydation der entsprechenden Mercaptane (S. 724) erhalten (B. **33**, 1556). Durch Erhitzen von Piperidin mit $SO_4H_2$ werden neben dem Pyridin Pyridindisulfosäuren erhalten.

**4. Nitropyridine:** Der Nitrirung scheint der Pyridinkern nur zugänglich zu sein, wenn sich an demselben $NH_2$-, OH- oder dgl. Gruppen befinden, welche auch beim Benzol die Nitrirung erleichtern (vgl. S. 178).

Durch Nitriren des β-Oxypyridins (S. 722) in Form seines Acetylesters mit $N_2O_3$-haltiger Salpetersäure entstehen zwei **Nitrooxypyridine**, F. 211° und 295—298° u. Z., und **Dinitrooxypyridin**, F. 133° (B. **28**, R. 911). Ueber **Nitroamidonicotinsäuren** s. Nicotinsäure (S. 726).

**5. Amino-** und **Hydrazinopyridine** können aus α- und γ- (nicht aber β-) Halogenpyridinen durch Einwirkung von $NH_3$ erhalten werden. Aminopyridine wurden ferner aus den Pyridincarbonsäuren 1. durch Einwirkung von KOBr auf deren Amide (Hofmann'sche Reaction) (C. **1902** II, 647) oder 2. durch Ueberführung der Säureazide mit Alkohol in Pyridylurethane und Spaltung der letzteren (Curtius'sche Reaction) dargestellt. Den Anilinen kommen die in β-Stellung amidirten Pyridine in ihrem Verhalten am nächsten, indem sie sich wie jene in Diazo- und Diazoamidoverbindungen, sowie in Azofarbstoffe überführen lassen.

α-**Aminopyridin**, F. 56°, Kp. 204°, aus α-Chlorpyridin mit Chlorzinkammoniak bei 220°, aus α- oder $α_1$-Aminonicotinsäure durch Abspaltung von $CO_2$, sowie aus α-Picolinsäureamid (B. **27**, 1317, R. **410**; A. **288**, 253; B. **32**, 1301). α-**Anilinopyridin**, F. 108°, aus Chlorpyridin und Chlorzinkanilin (B. **35**, 3674). β-**Aminopyridin**, F. 64°, Kp. 251°, aus Nicotinsäureamid mit KOBr (B. **28**, R. 322), sowie durch Spaltung von β-Pyridylurethan $(C_6H_5N)NH$ $CO_2C_6H_5$, F. 87°, oder Dipyridylharnstoff, welche man aus Nicotinsäureazid (S. 726) mit Alkohol oder Wasser erhält (B. **31**, 2493). Diazopyridinsalze, β-Diazoamidopyridin $(C_5H_4N)N{:}N.NH(C_5H_4N)$, Pyridinazoresorcin s. l. c. β,$β_1$-**Diamino**-α,$α_1$-**lutidin** $C_5(CH_3)_2(NH_2)_2HN$, F. 170°, aus Lutidindicarbonsäurediazid etc. (B. **33**, **1114**).

γ-**Aminopyridin**, F. 155°, aus Isonicotinsäureamid (C. **1902** II, 648).

γ-**Amino**-α,$α_1$-**lutidin**, F. 186°, Kp. 246°, aus der Aminolutidindicarbonsäure.

γ-**Lutidylhydrazin** $C_5(CH_3)_2(NHNH_2)H_2N$, F. 116°, aus γ-Chlorlutidin mit Hydrazinhydrat bei 150°; mit Phenylhydrazin gibt Chlorlutidin γ-**Phenylhydrazinolutidin** $C_6H_5NHNH(C_7H_8N)$, welches durch Oxydation **Benzolazolutidin** $C_6H_5N{:}N(C_7H_8N)$, F. 63°, gibt (B. **36**, 1111). Gechlorte Amidopyridine s. S. 720.

**6. Oxypyridine:** Die Oxypyridine entsprechen den Amidophenolen, indem sie mit Basen und mit Säuren Salze bilden.

Sie werden besonders leicht durch Abspaltung der Carboxyle aus den Oxypyridincarbonsäuren gewonnen, welche letzteren grossentheils aus den entsprechenden Pyronderivaten (S. 704) mit $NH_3$ erhalten wurden. Durch Eisenchlorid werden die Oxypyridine meist roth gefärbt.

Die α- und γ-Oxypyridine zeigen andrerseits das Verhalten von cyclischen Imiden oder Lactamen, wonach sie als *Keto*- oder *Oxo*derivate von Hydropyridinen: *Pyridone* aufzufassen sind. Für die α- und γ-Monoxypyridine kommen demnach folgende Formeln in Betracht.

I. $CH\lessgtr^{CH-C(OH)}_{CH=CH}>N$ $\qquad$ $C(OH)\lessgtr^{CH-CH}_{CH=CH}>N$

II. $CH\lessgtr^{CH-CO}_{CH=CH}>NH$ $\qquad$ $CO\lessgtr^{CH=CH}_{CH=CH}>NH$

α-Oxypyridin, α-Pyridon $\qquad$ γ-Oxypyridin, γ-Pyridon.

Für die $\alpha,\alpha_1$-Dioxypyridine oder Glutaconimide sind die Formeln:

I. $CH\lessgtr^{CH-C(OH)}_{CH=C(OH)}>N$ II. $CH\lessgtr^{CH-CO}_{CH=C(OH)}>NH$ III. $CH\lessgtr^{CH-CO}_{CH_2-CO}>NH$

in Erwägung zu ziehen (vgl. Pyrazolone, Isoxazolone, Benzimidazolone, Indoxyl, Isatin u. a. m.).

Während es unentschieden bleibt, welche von den beiden möglichen Formulirungen den α- und γ-Oxypyridinen selber zukommt, leiten sich von beiden Formen Alkylderivate ab, in denen der Alkylrest den Imid- bez. Hydroxylwasserstoff ersetzt (B. **24**, 3144). Die Umsetzungen der n-Alkylpyridone ähneln denen der Antipyrine (S. 660), indem sie mit $PCl_5$ die Halogenalkylate der α- bez. γ-Chlorpyridine geben, welche mit Natronlauge die n-Alkylpyridone regeneriren, mit Kaliumsulfhydrat und Kaliumselenid n-Alkylthio- bez. selenopyridone liefern etc. Man hat daher wie für die Antipyrine, so auch für die n-Alkylpyridone die Annahme eines Brückensauerstoffs, d. h. der Gruppe RN–O–C (mit Valenzstrichen oben ‖ ‖ und unten | |), vorgeschlagen (vgl. A. **331**, 245; B. **36**, 1062).

1. Monoxypyridine: 1-**Oxypyridin**, α-**Pyridon** $C_5H_5ON$, F. **106⁰**, Kp. **281⁰**, entsteht aus seinen Carbonsäuren: Oxynicotin- und Oxychinolinsäure (S. 729), gibt mit Bromwasser Dibromoxypyridin $C_5H_3Br_2ON$, F. **206⁰**, mit Jodaethyl: n-Aethyl-α-pyridon $CH\lessgtr^{CH-CO}_{CH=CH}>NC_2H_5$, Kp. **247⁰**, während das Silbersalz des α-Oxypyridins mit Jodaethyl: α-Aethoxypyridin $CH\lessgtr^{CH-C(OC_2H_5)}_{CH=CH}>N$, Kp. **156⁰**, liefert; α-Methoxypyridin erhält man auch aus α-Pyridin mit Diazomethan (S. 600 und B. **28**, 1625). n-Alkyl-α-pyridone bilden sich ferner allgemein aus den Halogenalkylaten der α-Chlorpyridine mit Natronlauge (s. oben), sowie aus Pyridinhalogenalkylaten durch Einwirkung von Natronlauge und Ferricyankali (S. 716); durch Erhitzen mit Phosphorhalogeniden werden die n-Alkylpyridone unter Abspaltung von Halogenalkyl in α-Halogenpyridine (S. 720) umgewandelt (B. **32**, 1297):

$$CH\lessgtr^{CH-\dot{C}H}_{CH-CH}>N\lessgtr^{CH_3}_{J} \rightarrow CH\lessgtr^{CH-CO}_{CH=CH}>NCH_3 \rightarrow CH\lessgtr^{CH-CCl}_{CH-CH}>N.$$

1,3-**Dimethyl-α-pyridon,** *Pseudolutidostyril, Mesitenlactam,* F. 180°, entsteht aus dem Dimethylcumalin oder Mesitenlacton (S. 704) mit $NH_3$, sowie aus seinen Carbonsäuren; es wird durch Nitriren in ein Nitropseudolutidostyril übergeführt, welches durch Reduction Amidopseudolutidostyril $C_5(CH_3)_2(OH)(NH_2)HN$, F. 205°, liefert (C. 1898 I, 848) **α-Phenyl-$\alpha_1$-pyridon,** F. 197°, aus Phenylcumalin mit Ammoniumacetat; mit Anilin entsteht **α,n-Diphenyl-$\alpha_1$-pyridon,** F. 145° (B. **29**, 1677).

2-**Oxypyridin** $C_5H_4(OH)N$, F. 124°, destillirt unzersetzt; es entsteht aus β-Pyridinsulfonsäure durch Schmelzen mit Kali (B. **28**, R. 911) oder aus β-Amidopyridin mit salpetriger Säure, sein Aethylaether $C_5H_4(OC_2H_5)N$ aus β-Brompyridin mit alkohol. Kali.

3-**Oxypyridin,** γ-**Pyridon** $C_5H_5ON(+H_2O)$, F. 148°, entsteht aus seinen Carbonsäuren: Oxypicolin- und Ammonchelidonsäure (S. 729), gibt mit Jodmethyl n-Methyl-γ-pyridon $OC{<}{}^{CH=CH}_{CH=CH}{>}NCH_3$, F. 89°. γ-Methoxypyridin $(CH_3O)C{<}{}^{CH-CH}_{CH=CH}{>}N$, Kp. 190°, entsteht aus γ-Chlorpyridin mit Natriummethylat und wird im Gegensatze zu seinem Isomeren mit HJ-Säure in Jodmethyl und γ-Pyridon zerlegt.

1,5-**Dimethyl-3-oxypyridin,** γ-**Lutidon** $C_5(CH_3)_2H_3ON(+1^1/_2H_2O)$ F. 225°, entsteht aus Lutidondicarbonsäure (S. 728), sowie aus Dehydracetsäure (S. 704) beim Erhitzen mit $NH_3$ (B. **28**, R. 644); mit Phenylhydrazin liefert das γ-Lutidon ein Phenylhydrazon $(C_7H_9N)NNHC_6H_5$, F. 125° (J. pr. Ch. [2] **64**, 496).

n-**Methyl-γ-lutidon** entsteht auch aus γ-Chlorlutidinjodmethylat mit verd. Natronlauge (A. **331**, 256); γ-**Aethoxylutidin**, Kp. 207°, aus γ-Amidolutidin (S. 721) beim Diazotiren in alkoholischer Lösung (B. **27**, 1328). Nitro- und Amidolutidon s. C. 1898 I, 1124.

2. Dioxypyridine: 1,5-**Dioxypyridin,** *Glutaconimid* $C_5H_5O_2N$, F. 184°, (193°?), entsteht aus Oxyglutarsäureimid, Glutaconaminsäure oder Glutacondiamid, sowie aus Dioxydinicotinsäure (S. 729) (C. 1898 I, 946). Seine Salze (Chlorid $+H_2O$, Sulfat $+2H_2O$) werden schon durch viel Wasser zersetzt. Durch Zinkstaubdestillation gibt es: *Pyridin*, mit $PCl_5$: *Pentachlorpyridin* (vgl. S. 712).

1,4-**Dioxypyridin,** F. 248°, welches durch seine Blaufärbung mit Eisenchlorid ausgezeichnet ist, wird aus β-Oxypyridin durch Natronschmelze (vgl. S. 729) erhalten; es bildet durch Oxydation mit $MnO_2$ und Schwefelsäure ein Pyridinchinon $C_5H_3O_2N$ (C. 1898 I, 250).

Verschiedene isomere Dioxypyridine sind ferner durch Schmelzen der Pyridindisulfosäuren mit Kali (B. **17**, 1832), aus Komenaminsäure oder Dioxypicolinsäure (S. 729) (B. **18**, R. 633) durch $CO_2$-Abspaltung u. a. m. gewonnen worden.

2-**Methyl-1,5-dioxypyridin** $C_5(CH_3)H_4O_2N$, F. 191°, 2-**Aethyl-**, 2-**Benzyldioxypyridin** u. s. w. werden aus Methyl-, Aethyl-, Benzylglutaconsäureester mit Ammoniak gewonnen (B. **26**, R. 318, 587), γ-**Phenyl-1,5-dioxypyridin,** F. 255° (C. 1899 I, 622). Diese Dioxypyridine entsprechen dem Resorcin in der Benzolreihe, geben daher gleich diesem mit Phtalsäureanhydrid: *Farbstoffe* (vgl. S. 487 und B. **26**, 1559).

1,3-**Dioxypicolin,** F. 331°, wird aus der synthetischen Dioxypicolincarbonsäure (S. 729) erhalten, liefert mit $N_2O_3$ ein Nitrosodioxypicolin, welches bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure ein **Trioxypicolin,** F. 264°, gibt (B. **32**, 1985, vgl. C. 1897 II, 490).

3. Trioxypyridine: 1,3,5-**Trioxypyridin**, *Triketopiperidin* $C_5H_5O_3N$, zersetzt sich bei 220—230⁰, entspricht dem Phloroglucin (S. 197); es entsteht aus Glutazin beim Kochen mit Salzsäure und geht beim Erhitzen mit $NH_3$ wieder in dieses über. **Glutazin**, *β-Imidoglutarimid* $NH{:}C{<}{CH_2-CO \atop CH_2-CO}{>}NH(?)$, F. 300⁰ u. Z., wird aus Acetondicarbonsäure durch Erwärmen mit $NH_3$ gewonnen (B. **20**, 2655). Ein isomeres Trioxypyridin ist die **Pyromekazonsäure**, welche aus Pyromekonsäure (S. 705) mit $NH_3$ entsteht; sie gibt mit $Fe_2Cl_6$ eine indigoblaue Färbung (vgl. S. 723 1,4-Dioxypyridin).

7. **Thiopyridine:** Mercaptane der Pyridinreihe werden ähnlich den Aminen (S. 721) aus α- oder γ-Halogenpyridinen mit alkohol. KSH-Lösung gewonnen (B. **33**, 1556): **α-Pyridylmercaptan**, *Thiopyridon* $C_5H_5SN$, gelbe Prismen, F. 125⁰, aus α-Chlorpyridin, gibt mit Jod ein Disulfid $(C_5H_4N)_2S_2$, F. 58⁰, mit Salpetersäure: Pyridinsulfosäure (S. 721), mit Jodmethyl **Methyl-α-Pyridylsulfid**, Kp. 197⁰; letzteres entsteht auch durch Destillation aus dem Jodmethylat des **n-Methylthiopyridon** $C_5H_4SN(CH_3)$, F. 90⁰; n-Methylthiopyridon wird aus n-Methyl-α-pyridon mit $P_2S_5$, sowie aus α-Jodpyridinjodmethylat mit KSH (s. oben) gewonnen, mit Selenkalium liefert das Jodpyridinjodmethylat: **n-Methyl-α-selenpyridon** $C_5H_4SeN(CH_3)$, F. 80⁰, dessen Jodmethylat durch Destillation **Methyl-α-pyridylselenid** $(C_5H_4N)SeCH_3$, Kp. 212⁰, liefert (A. **331**, 245).

$αα_1$-**Lutidyl-γ-mercaptan**, *Thiolutidon* $C_5(CH_3)_2H_3SN$, F. 224⁰, aus γ-Chlorlutidin; Lutidylsulfid $(C_7H_8N)_2S$, F. 83⁰, Disulfid, F. 57⁰; mit alkalischer $H_2O_2$-Lösung wird Lutidyl-γ-sulfosäure erhalten. **n-Methylthiolutidon** $C_5(CH_3)_2H_2SN(CH_3)$, F. 268⁰, aus γ-Chlorlutidinjodmethylat mit KSH, liefert mit Jodmethyl das Jodmethylat des **Methyl-γ-lutidylsulfid** $(C_7H_8N)SCH_3$, F. 51⁰, Kp. 233⁰; durch Oxydation mit Chlorwasser gibt das n-Methylthiolutidon ein Trioxyd $C_7H_8N(CH_3)SO_3$ (A. **331**, 245).

8. **Pyridylalkohole:** Pyridylalkohole oder *Pyridylalkine* entstehen 1. aus α- und γ-alkylirten Pyridinen durch Aldolcondensation mit Aldehyden beim Erhitzen mit Wasser, 2. aus ihren Bromwasserstoffestern, den in der Seitenkette bromirten homologen Pyridinen, 3. aus den entsprechenden Ketonen durch Reduction:

β-**Pyridylcarbinol** $C_6H_4N[β]CH_2OH$ wird aus seinem Bromid gewonnen, das aus β-Pikolin mit Brom bei 150⁰ entsteht (B. **33**, 3498); ähnlich wird aus Bromcollidin durch Kochen mit Wasser **α-Picolyl-β'-methylcarbinol** $C_5H_3(CH_3)NCH(OH)CH_3$, Kp. 240⁰, gewonnen (B. **28**, 1759). **Pyridyl-α-aethylcarbinol** $C_5H_4N[α]CH(OH)C_2H_5$, Kp. 213—218⁰, α- und γ-**Pyridylphenylcarbinol** $C_5H_4N.C(OH)C_6H_5$, F. 82⁰ und 126⁰ durch Reduction von α-Pyridylaethylketon bez. α- und γ-Pyridylphenylketon mit Na-Amalgam (B. **37**, 1370).

Aus α- und γ-alkylirten Pyridinen mit Aldehyden wurden die folgenden *Alkine* erhalten: (B. **22**, 2538; **23**, 2709; **34**, 2233; **35**, 1343; **36**, 2904; **37**, 737; A. **301**, 124): **Methylol-α-picolin**, *Picolylalkin* $(C_5H_4N)α\text{-}CH_2CH_2.OH$, $Kp._9$ 115⁰, entsteht neben **Dimethylol-α-picolin** $(C_5H_4N)α\text{-}CH(CH_2.OH)_2$, F. 78⁰, beim Erhitzen von α-Picolin mit Formaldehyd; letzteres zerfällt beim Destilliren in $H_2O$ und **Methylenmethylol-α-picolin** $(C_5H_4N)α\text{-}C(CH_2.OH){:}CH_2$; Methylol-α-picolin gibt beim Erhitzen mit HBr- und HJ-Säure **α-Brom-** und **Jodaethylpyridin** $C_5H_4N\text{-}α\text{-}CH_2CH_2X$, unbeständige Oele, die sich leicht in die hochschmelzenden cycl. Pyridiniumsalze ${CH.CH{:}C-CH_2 \atop CH.CH{:}NX.CH_2}$; F. 213⁰ und 227⁰, umlagern, und sich mit $NH_3$ und Aminen zu **α-Pyridaethylamin** $(C_5H_4N)α\text{-}CH_2.CH_2NH_2$, $Kp._{12}$ 91⁰,

etc. umsetzen (B. **37**, 161). — Aus γ-Picolin und Formaldehyd entsteht **Trimethylol-γ-picolin** $(C_5H_4N)\gamma$-$C(CH_2OH)_3$, F. 156—157°, mit β-Collidin: **γ-Dimethylolcollidin** $[C_5H_3(C_2H_5)N]\gamma$-$CH(CH_2OH)_2$ F. 103°, mit α-Aethylpyridin: **Methylol-α-aethylpyridin** $(C_5H_4N)\alpha$-$CH(CH_3)CH_2OH$. Durch Reduction mit HJ-Säure, Phosphor und Zinkstaub liefern diese Alkine die entsprechenden Alkylpyridine, durch Oxydation Pyridincarbonsäuren. **Aethylol-α-picolin** $(C_5H_4N)\alpha$-$CH_2CH(OH)CH_3$, F. 32°, Kp.$_{20}$ 124°, und **Benzylol-α-picolin** $(C_5H_4N)$ $\alpha$-$CH_2.CH(OH)C_6H_5$, F. 97° aus Picolin mit Acet- und Benzaldehyd. **Trichloraethylol-α-picolin**, F. 87°, aus α-Picolin mit Chloral; Umsetzungen vgl. S. 730.

**9. Pyridylketone:** Ketone der Pyridinreihe werden durch Destillation der Pyridincarbonsäuren mit fetten oder aromatischen Carbonsäuren in Form ihrer Kalksalze (Engler B. **24**, 2525), sowie auf ringsynthetischen Wegen erhalten (B. **30**, 2295; **31**, 1025); durch Reduction liefern sie secundäre Alkohole neben Pinakonen.

1-**Pyridylmethylketon** $(CH_3CO)C_5H_4N$, Kp. 192°, aus picolinsaurem und essigsaurem Calcium, Oxim, F. 120°, Phenylhydrazon, F. 155°; Condensationsproducte mit aromatischen Aldehyden vgl. B. **35**, 4061. 2-**Pyridylmethylketon**, Kp. 220°, aus nicotinsaurem mit essigsaurem Calcium. 1-**Picolin-4-methylketon** $(COCH_3)C_5H_3(CH_3)N$, Kp. 233°, entsteht aus dem entsprechenden Alkin (s. o.) durch Oxydation (B. **28**, 1764). 1-**Pyridylaethylketon** $(C_2H_5CO)$ $C_5H_4N$, Kp. 205°, wird durch Reduction mit Na und Amylalkohol in α-Aethylpiperylalkin $C_2H_5CH(OH).C_5H_9NH$ und weiterhin in (d+l)-Coniin (S. 766) übergeführt. **Phenyl-β-pyridylketon** $C_6H_5CO.C_5H_4N$, Kp. 307° (B. **20**, 1209), aus Benzoylpicolin- oder -isonicotinsäure (S. 727), gibt 2 isomere Oxime, F. 142° und 162° (B. **29**, R. 832) **Phenyl-α- und γ-pyridylketon**, Kp. 317° und F. 72°, Kp. 315°, aus den Benzylpyridinen (S. 719) durch Oxydation. **β,β₁-Diacetyl-α,α₁-lutidin** $C_5H(COCH_3)_2(CH_3)_2N$, F. 74°, wird aus Methenylbisacetylaceton $(CH_3CO)_2CH.CH{:}C(COCH_3)_2$ mit Ammoniak, sowie durch Oxydation mit $N_2O_3$ aus seinem Dihydroderivat gewonnen, welches aus Methylenbisacetylaceton mit $NH_3$ entsteht (B. **30**, 2295; A. **297**, 71); ähnlich wurden verschiedene andere Pyridylketone aus ihren synthetischen Dihydroderivaten gewonnen, so das **γ-Phenyl-β,β₁-diacetyllutidin**, F. 188°, aus Benzalacetonylaceton mit Aminoacetylaceton (B. **31**, 1026). p-**Nitrophenyl-α-picolylketon** $NO_2C_6H_4COCH_2[\alpha]$ $C_5H_4N$, F 160°, aus dem entsprechenden Alkin (B. **35**, 1165). 1-**Acetacetylpyridin** $(C_5H_4N)COCH_2COCH_3$, F. 50°, Kp.$_{15}$ 137—143° aus Picolinsäureester, Aceton und Natriumaethylat (B. **29**, R. 846); ebenso aus Nicotin- und Isonicotinsäureester: 2- und 3-**Acetacetylpyridin** (M. **22**, 615).

**10. Pyridincarbonsäuren:** Carbonsäuren der Pyridinbasen entstehen, abgesehen von ihrer Bildung durch ringsynthetische Methoden, aus den homologen Pyridinen durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung, wobei Alkyl- sowohl wie Phenylgruppen in COOH verwandelt werden (vgl. S. 717): ebenso werden in den condensirten Pyridinderivaten, wie Chinolin, Isochinolin u. s. w., die Benzolringe unter Aufspaltung zu Carboxylresten oxydirt. Daher geben die meisten Alkaloïde als Abkömmlinge des Pyridins bei energischer Oxydation schliesslich: Pyridincarbonsäuren. Trennung der aus Pyridinbasengemengen erhaltenen Säuren s. B. **33**, 1225 u. a. O.

Aus den Pyridinpolycarbonsäuren können die niederen Säuren durch Erhitzen mit Salzsäure gewonnen werden; es werden dabei meist die in α-Stellung befindlichen COOH-Gruppen zunächst abgespalten (vgl. Pyrazolcarbonsäure S. 655 u. a. m.); beim Erhitzen mit Kalk werden alle Carboxylgruppen entfernt und es entsteht Pyridin.

Durch Reduction mit Natrium und Alkohol werden die Pyridincarbonsäuren, ähnlich wie die anderen Pyridinderivate, zu Piperidincarbonsäuren reducirt.

Durch Reduction mit Natriumamalgam in wässerig-alkalischer Lösung sind eine Reihe von Pyridincarbonsäuren in *Lactonsäuren* der Fettreihe übergeführt worden, wobei die Gruppe $-CH{=}N-CH{=}$ in $-CO-O-CH_2-$ übergeht (B. **25**, R. 904; **26**, R. 8; **27**, R. 193 u. a.).

Da die Pyridine Basen sind, zeigen ihre Carbonsäuren den Charakter von Amidosäuren; in den Polycarbonsäuren treten die basischen Eigenschaften zurück. Beim Erwärmen mit Jodalkylen in Sodalösung liefern die Pyridincarbonsäuren *Betaïne* (B. **36**, 616).

Die Methoden der Ortsbestimmung in den Monocarbonsäuren sind bereits S. 718 aufgeführt worden. Von den Dicarbonsäuren muss die Chinolinsäure wegen ihrer Entstehung aus Chinolin (S. 713): α,β-Dicarbonsäure, die Cinchomeronsäure, wegen ihrer Entstehung aus Isochinolin (S. 713) β,γ-Dicarbonsäure sein.

A. Pyridinmonocarbonsäuren: 1-**Pyridincarbonsäure**, **Picolinsäure** $C_5H_4N$-α-COOH, F. 135—136°, sublimirbar, entsteht durch Oxydation von α-Picolin, wird durch Eisenvitriol, wie alle Pyridincarbonsäuren, welche die COOH-Gruppe in α-Stellung enthalten, *gelbroth* gefärbt; Aethylester, Kp. 243°, Chlorid, F. 220°, Amid, F. 107°, Nitril, F. 29°, Kp. 212—215° (C. 1902 II, 373, 649).

2-**Pyridincarbonsäure, Nicotinsäure**, F. 229°, zuerst aus dem Alkaloïd Nicotin (S. 768) erhalten, entsteht auch aus β-Picolin und anderen β-Alkylpyridinen, sowie aus ihrem Nitril (S. 721): ihr Jodmethylat bildet ein Betaïn $C_5H_4(COO)NCH_3$, welches identisch ist mit dem Alkaloïd Trigonellin (S. 766). Nicotinsäureaethylester, Kp. 218°, Chlorid, F. 245° u. Z., Amid, F. 125°, Nitril, F. 49°, Kp. 240—245° (C. 1902 II, 649, 1475), Hydrazid, F. 159°, Azid, F. 48° (B. **31**, 2493).

5-**Chlornicotinsäure**, F. 199°, aus Oxynicotinsäure (S. 729) gewonnen, gibt beim Erhitzen mit $NH_3$: 5-**Amidonicotinsäure**, die beim Erhitzen α-Amidopyridin, durch Nitriren 4,5-**Nitroamidonicotinsäure**, F. 280°, liefert; durch Reduction der letzteren entsteht 4,5-**Diamidonicotinsäure**. 1-**Amidonicotinsäure**, aus Chinolinaminsäure mit KOBr, gibt ebenfalls beim Erhitzen α-Amidopyridin und durch Nitriren eine **Nitroamidonicotinsäure** (B. **27**, 1317; A. **288**, 253). Mit Hydrazin gibt die 5-Chlornicotinsäure: 5-**Hydrazinonicotinsäure** $COOH[2]C_5H_3N[5]NHNH_2$, F. 283°, welche beim Kochen mit Ameisensäure die sog. Benztriazolcarbonsäure, mit $N_2O_3$: **Benztetrazolcarbonsäure** liefert:

$$\left.\begin{matrix}HC{=}CH{-}C{=}N\\ HOCO\dot{C}{=}CH{-}\dot{N}{=}CH\end{matrix}\right\rangle N \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}HC{=}CH{-}C{=}N\\ HOCO\dot{C}{=}CH{-}\dot{N}{-}N\end{matrix}\right\rangle N,$$

durch Oxydation liefern diese Säuren Triazol (S. 692) und Tetrazol (S. 702 (B. **36**, 1111).

3-**Pyridincarbonsäure, Isonicotinsäure**, F. 304⁰, aus $\gamma$-Methylpyridin oder aus Cinchomeronsäure (s. u.) durch $CO_2$-Abspaltung (C. 1900 II, 482); Chlorid, F. 270⁰ (C. 1901 I, 1052). Aethylester, Kp. 218⁰, liefert durch Zersetzung seines Jodaethylates: Isonicotinsäureaethylbetaïn, F. 241⁰ u. Z; Amid, F. 155⁰, Nitril, F. 79⁰ (C. 1902 II, 649).

Homologe Pyridinmonocarbonsäuren: **$\alpha$-Methyl-$\alpha_1$-pyridincarbonsäure** $C_5H_3N[\alpha,\alpha_1](CH_3)COOH$, F. 85⁰, aus $\alpha,\alpha_1$-Dimethylpicolin (B. **38**, 1081, 1230); **3-Methyl-1-pyridincarbonsäure**, sublimirbar; entsteht aus Uvitoninsäure (s. u.) durch Abspaltung von $CO_2$. **3-Methylnicotinsäure**, F. 210⁰, aus $\gamma$-Methylchinolinsäure (S. 747) $-CO_2$, condensirt sich mit Formaldehyd zu dem Dioxylacton: $OCH_2C(CH_2OH)_2[3]C_5H_3N[2]CO$ (B. **34**, 4336). **1,3-Dimethylnicotinsäure** $C_5(CH_3)_2H_2N.COOH$ ($+ 2H_2O$), entsteht in Form ihres Esters aus Acetessigester mit 2 Mol. Acetaldehyd und $NH_3$ nach Bildungsweise 2 (S. 714). **3-Chlor-2,5-dimethylnicotinsäure** $C_5HCl(CH_3)_2N[\beta]COOH$, F. 168 bis 170⁰, entsteht aus $\beta$-Aminocrotonsäureester (Bd. I) durch Erhitzen mit $POCl_3$, setzt sich mit Hydrazin und Phenylhydrazin zu Hydrazinoderivaten um, die unter $H_2O$-Abspaltung bicyclische Pyrazolone liefern (B. **36**, 515).

**$\alpha,\alpha_1$-Diphenyl-$\gamma$-pyridincarbonsäure**, F. 279⁰, aus Diphenacylessigsäure mit $NH_3$ (C. 1903 I, 1362).

B. Pyridindicarbonsäuren: **1,2-Pyridindicarbonsäure, Chinolinsäure** $C_5H_3N(COOH)_2$, F. 190⁰ u. Z., entsteht aus Chinolin und im Benzolkerne substituirten Chinolinen durch Oxydation mit Chamäleon (B. **19**, 293); durch Oxydation des p-Oxychinolins (S. 744) mit Chlorkalk erhält man ein Zwischenproduct: die *Carbopyridylglycerinsäure* $C_5H_3N<\begin{matrix}COOH\\CH(OH)CH(OH)COOH\end{matrix}$, die leicht in *Acetonicotinsäure* $C_5H_3N<\begin{matrix}COOH\\COCH_3\end{matrix}$ übergeht (vgl. B. **26**, 1501 und Spaltung des $\beta$-Naphtols und Naphtochinons S. 530, 531). **Chinolinsäureanhydrid**, F. 134⁰; **Imid**, F. 230⁰ (A. **288**, 257). Das Jodmethylat des Anhydrids gibt beim Behandeln mit $Ag_2O$ und Wasser Chinolinsäuremethyl-$\beta$-betaïn $OCO[\beta](COOH)[\alpha]C_5H_3N(CH_3)$; mit Benzol und $Al_2Cl_6$ liefert das Anhydrid $\beta$-Benzoylpicolinsäure $C_5H_3N[\beta]COC_6H_5[\alpha]COOH$ (M. **18**, 447; **22**, 365).

**2,3-Pyridindicarbonsäure, Cinchomeronsäure**, F. 266⁰ u. Z., aus Cinchonin, Cinchonidin und Chinin (vgl. C. 1900 II, 482) mit Salpetersäure, aus Isochinolin (S. 753) mit $MnO_4K$ u. a. m.; durch Reduction mit Natriumamalgam liefert sie *Cinchonsäure* $C_7H_6O_5$, welche beim Erhitzen in $CO_2$ und *Pyrocinchonsäure* oder Dimethylmaleïnsäureanhydrid zerfällt (B. **18**, 2968). Cinchomeronsäureanhydrid, F. 67⁰, liefert mit Methylalkohol die $\gamma$-Methylestersäure $C_5H_4N[\beta]COOH[\gamma]COOCH_3$, F. 173⁰, die durch Ueberführung in die $\gamma$-Amidsäure (vgl. B. **35**, 2841) und Umsetzung der letzteren mit KOBr: $\gamma$-Aminonicotinsäure gibt; aus dem Dimethylester, $Kp._{28}$ 169 bis 171⁰, durch partielle Verseifung entsteht die $\beta$-Methylestersäure $C_5H_4N[\gamma]COOH[\beta]COOCH_3$; die $\gamma$-Estersäure gibt durch Behandlung mit $JCH_3$ und Silberoxyd den Methylester der Apophyllensäure $OCO[\beta]COOCH_3[\gamma]C_5H_3N(CH_3)$ (vgl. Narcotin), die $\beta$-Estersäure dagegen den Methylester der isomeren Methyl-$\gamma$-betaïncinchomeronsäure (C. 1903 II, 888). Mit Benzol und $Al_2Cl_6$ liefert das Anhydrid $\beta$-Benzoylisonicotinsäure (M. **18**, 452).

Cinchomeronimid, F. 230⁰, gibt mit Bromlauge $\beta$-Aminoisonicotinsäure, welche ähnlich der Anthranilsäure (S. 262) zur Bildung hetero-

cyclischer Orthocondensationsproducte neigt (B. **35**, 2836); durch Reduction des Imids mit Sn und Salzsäure entsteht Cinchomeronimidin $C_5H_3N\left\{\begin{matrix}[\beta]CO\\ [\gamma]CH_2\end{matrix}\right.>NH$, F. 199—200°; Cinchomerylglycinester $C_5H_3N(CO)_2NCH_2CO_2R$, aus Cinchomeronimidkalium mit Chloressigester wird ähnlich dem Phtalylglycinester (S. 307) durch Natriumaethylat in ein Derivat eines Pyridin-Zwillingskerns, des sog. *Copyrins:* in **Dioxycopyrincarbonsäureester** $C_5H_3N\left\{\begin{matrix}[\beta]CO_NH\\ [\gamma]CO_\dot{C}HCO_2R\end{matrix}\right.$ umgelagert; durch Abspaltung der Carboxylgruppe ist letzterer in **Dioxycopyrin**, durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor in γ-Aethylnicotinsäure übergeführt worden (B. **35**, 1358, 2831).

1,3-**Pyridindicarbonsäure. Lutidinsäure** $C_5H_3N(COOH)_2+2H_2O$, F. 235° (A. **247**, 37). 1,4-**Pyridindicarbonsäure,** *Isocinchomeronsäure* krystallisirt mit 1—1½ $H_2O$, F. 236° (B. **19**, 1311). 1,5-**Pyridindicarbonsäure, Dipicolinsäure,** F. 225° (A. **247**, 33). 2,4-**Pyridindicarbonsäure, Dinicotinsäure,** F. 314° (B. **19**, 286).

Homologe Pyridindicarbonsäuren: 3-**Methylchinolinsäure,** *Lepidinsäure* $C_5(CH_3)H_2N(COOH)_2$, F. 186° u. Z., aus γ-Methylchinolin *(Lepidin)* oder besser aus dem Bz-Oxy-α-chlorlepidin durch Oxydation mit $MnO_4K$: es entsteht zunächst eine α-Chlorlepidinsäure, die durch Reduction mit HJ + Phosphor in die Lepidinsäure übergeht (B. **31**, 796).

1-**Methylpyridin**-5,3-**dicarbonsäure, Uvitoninsäure** $C_5(CH_3)H_2N(COOH)_2$, F. 244°, entsteht durch die Einwirkung von alkohol. $NH_3$ auf Brenztraubensäure.

**Lutidindicarbonsäure,** 1,5-*Dimethyl*-2,4-*pyridindicarbonsäure* $C_5H(CH_3)_2N(COOH)_2$, F. 316°, aus Methenylbisacetessigester mit Ammoniak oder durch Oxydation mit $N_2O_3$ aus ihrem Dihydroderivat, welches man aus Methylenbisacetessigester mit Ammoniak erhält (A. **241**, 31; **281**, 94); Hydrazid und Azid s. B. **33**, 1114.

**Trimethylchinolinsäure** $C_5(CH_3)_3N[1,2](COOH)_2$, F. 195° u. Z., entsteht durch Oxydation des sog. **Trimethylchinolid,** F. 152°, welches aus dem Pseudooxim der Ketohexenyltetronsäure, des Condensationsproductes von Tetronsäure (S. 609) mit Mesityloxyd, entsteht:

$$\begin{matrix}CH_3C.N(OH)_C.CH_2\\ H\ddot{C}.C(CH_3)_2.\ddot{C}.CO\end{matrix}>O \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix}CH_3C_N\!=\!=\!C.CH_2\\ CH_3\ddot{C}.C(CH_3):\ddot{C}.CO\end{matrix}>O \text{ Trimethylchinolid;}$$

die Trimethylchinolinsäure gibt durch weitere Oxydation **Dimethylpyridin-1,2,4-tricarbonsäure** und 3-**Methylpyridintetracarbonsäure,** welche durch $CO_2$-Abspaltung verschiedene niedere Carbonsäuren liefern (A. **322**, 351).

1,3,5-**Trimethylpyridin**-2,4-**dicarbonsäure,** *Collidindicarbonsäure* $C_5(CH_3)_3N(COOH)_2$ entsteht als Ester aus dem synthetischen Dihydrocollidindicarbonsäureester (S. 714) durch Oxydation mit $N_2O_3$ und bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung einer Reihe höherer und niedrigerer Pyridincarbonsäuren.

C. Pyridintricarbonsäuren: 1,2,3-**Pyridintricarbonsäure,** *Carbocinchomeronsäure* $C_5H_2N(COOH)_3+1\frac{1}{2}H_2O$, F. 250°, entsteht aus Chinin, Cinchonin, sowie verschiedenen Umwandlungsproducten dieser Alkaloïde, ferner aus γ-Methylchinolinsäure oder Lepidinsäure (s. o.) u. a. m. durch Oxydation mit $MnO_4K$; über Esterificirung der Säure vgl. C. 1897 II, 308. 1,3,5-**Pyridintricarbonsäure,** F. 145° u. Z., aus sym. Collidin (S. 719) oder aus Uvitoninsäure (s. o.) (A. **228**, 29). 1,3,4-**Pyridintricarbonsäure,** *Berberonsäure,* F. 235°, aus dem Alkaloïd Berberin mit Salpetersäure (B. **25**, R. 582). 1,2,5-**Pyridintricarbonsäure** (+ $2H_2O$), Zers. 130° (B. **19**, 1309).

D. Pyridintetracarbonsäuren: 1,2,3,5-**Pyridintetracarbonsäure** $C_5HN(COOH)_4(+2H_2O)$, F. 227°, wird aus Collidindicarbonsäuren oder aus *Flavenol* (S. 742), einem Chinolinderivat, gewonnen (B. **17**, 2927); über 1,2,4,5-Säure u. a. s. B. **19**, 1309.

E. **Pyridinpentacarbonsäure** $C_5N(CO_2H)_5+2H_2O$, Zers. 220°, entsteht durch Oxydation von Collidindicarbonsäure.

**11. Oxypyridincarbonsäuren:** Für die Constitution der Oxypyridincarbonsäuren gelten dieselben Betrachtungen, welche S. 722 über die Oxypyridine oder Pyridone gegeben wurden. Die Oxypyridincarbonsäuren werden besonders leicht aus den entsprechenden Pyroncarbonsäuren (S. 705) mit Ammoniak, sowie durch verschiedene ringsynthetische Methoden gewonnen; beim Erhitzen spalten sie sich meist glatt in $CO_2$ und Pyridone.

A. Monooxypyridincarbonsäuren: 1-**Oxypyridin-4-carbonsäure**, $\alpha_1$-*Oxynicotinsäure* $C_5H_4ON(COOH)$, F. 303°, entsteht aus Cumalinsäureester (S. 704) mit $NH_3$, sowie aus Oxychinolinsäure (s. u.) $-CO_2$. 1-**Oxypyridin-2-carbonsäure** *α-Oxynicotinsäure*, F. 255° u. Zers., aus 1-Amidonicotinsäure (S. 726) und auf verschiedenen anderen Wegen (A. **288**, 265; M. **9**, 145). 3-**Oxypyridin-2-carbonsäure**, *γ-Oxynicotinsäure*, F. 250° u. Z., aus γ-Aminonicotinsäure (M. **23**, 246). 3-**Oxypyridin-1-carbonsäure**, *Oxypicolinsäure* $(+H_2O)$, F. 250°, aus Komansäure (S. 705) mit $NH_3$. 1-**Oxypyridin-4,5-dicarbonsäure**, *Oxychinolinsäure* $C_5H_3ON(COOH)_2$, Zers. 254°, wird aus der Chinolinsäure durch Schmelzen mit Kali (vgl. Dioxypyridin S. 723) oder aus ihrem Methylaether, der Methoxychinolinsäure, F. 140°, gewonnen, welche durch Oxydation von Amidocarbostyrilaether mit $MnO_4K$ entsteht. **α-Oxylepidinsäure** $C_5H_2ON(CH_3)(COOH)_2$ aus Dioxylepidin (B. **31**, 802). 3-**Oxypyridin-1,5-dicarbonsäure**, *Ammonchelidonsäure*, *Chelidamsäure*, aus Chelidonsäure (S. 705) mit $NH_3$.

1,3-**Dimethyl-5-oxypyridin-2-carbonsäure**, *Pseudolutidostyrilcarbonsäure* $C_5(CH_3)_2H_2ON(COOH)$ wird durch Erhitzen von salzsaurem β-Amidocrotonsäureester auf 130° erhalten (B. **24**, R. 632); ähnlich entsteht beim Erhitzen von β-Anilidocrotonsäureester n-**Phenyllutidoncarbonsäure** $C_5H(CH_3)_2(C_6H_5)ON(COOH)$, neben γ-Oxychinaldin (S. 745). 1,5-**Lutidon-2,4-dicarbonsäure** $C_5(CH_3)_2HON(COOH)_2$, F. 267°, entsteht aus Dimethylpyrondicarbonsäureester (S. 705) mit $NH_3$; gibt mit $PCl_5$ 3-**Chlorlutidindicarbonsäure**, F. 224°, aus der mit $NH_3$ bei 130° 3-**Amidolutidindicarbonsäure** entsteht (B. **27**, 1323).

B. Dioxypyridincarbonsäuren: 3,4-**Dioxypicolinsäure** $C_5H_4O_2N(COOH)$ ist die **Komenaminsäure**, welche aus Komensäure (S. 705) durch Erhitzen mit $NH_3$ entsteht. 3,5-**Dioxypicolin-4-carbonsäure** $C_5H_3(CH_3)O_2N(COOH)$ wird in Form ihres Esters durch Natriumaethylat-Condensation von Malonester (1 Mol.) mit β-Amidocrotonsäureester (1 Mol.) erhalten. 1,5-**Dioxynicotinsäure**, F. 198°, aus Isaconitsäureester $(COOR)_2CH.CH:CHCOOR$ mit $NH_3$, gibt mit $PCl_5$ Dichlornicotinsäure, F. 144° (J. pr. Ch. [2] **58**, 433). 1,5-**Dioxydinicotinsäure** $C_5H_3O_2N(COOH)_2$ wurde in Form ihrer Ester und Aether aus Dicyanglutaconsäureester COORC(CN):CH.CH(CN)COOR, sowie aus Aethoxycumalinsäureester (S. 704) mit $NH_3$ erhalten; gibt Dichlordinicotinsäureester, F. 76° (B. **31**, 1241; **32**, 779; C. 1898 I, 1131; A. **297**, 87). 1,5-**Dioxyisonicotinsäure**, *Citrazinsäure*, durch Erwärmen von Citramid $CONH_2C(OH)[CH_2CONH_2]_2$ mit $SO_4H_2$. Ueberführung der Citrazinsäure in Dichlor- und Dijodisonicotinsäure etc. s. C. 1900 I, 818; $\alpha,\alpha_1$-Dichlorisonicotin-

säure setzt sich mit Anilin zu $\alpha,\alpha_1$-Dianilinoisonicotinsäure, mit Kaliumsulfhydrat zu Dithioisonicotinsäure $C_5H_2N(SH)_2COOH$, F. 230°, um (B. **35**, 2933). Mit Chloroform und Alkali ist aus der Citrazinsäure eine **Dioxypyridinaldehydcarbonsäure** erhalten worden (B. **29**, R. 1105).

1-**Methyl-4,5-dioxyisonicotinsäure**, aus Chloraceton, Oxalessigester und $NH_3$.

12. Pyridylsubstituirte Säuren der Fettreihe sind nur in geringer Anzahl bekannt. **1,2,4-Trichlorpyridyl-3-essigsäure** $(C_5Cl_3HN)CH_2COOH$, F. 145°, durch Umsetzung von Tetrachlorpyridin mit Na-Malonester zu **Trichlorpyridylmalonester**, F. 64°, und Spaltung des letzteren gewonnen, gibt beim Ueberhitzen Methyltrichlorpyridin (C. 1903 I, 1141). Wegen ihrer Beziehungen zu Alkaloïden wurden einige Pyridylmilchsäuren untersucht: **Picolin-α-milchsäure** $[C_5(CH_3)H_3N]C(OH)(CH_3)COOH$ wird durch Verseifen aus ihrem Nitril, dem Cyanhydrin des Picolylmethylketons (S. 725) erhalten (B. **28**, 1765). **β,1-Pyridylmilchsäure** $C_5H_4N.CH_2CH(OH).COOH$, F. 125°, erhält man aus ihrem Orthochlorid, dem **Chloralpicolin** $C_5H_4NCH_2CH(OH)CCl_3$ (S. 725), durch Zersetzung mit Soda, während mit alkoholischem Kali:

**Pyridyl-α-acrylsäure** $C_5H_4N.CH{:}CHCOOH$ entsteht. Letztere Säure liefert durch Reduction: **Pyridylpropionsäure**, F. 141°, mit Brom: Pyridyldibrompropionsäure, mit Bromwasserstoff: Pyridyl-β-brompropionsäure $C_5H_4.CHBr.CH_2COOH$ (A. **265**, 221; C. 1902 I, 1232). **α,2-Picolinacrylsäure** $[C_5(CH_3)H_3N]C({:}CH_2)COOH$, entsteht aus Picolinbrompropionsäure, dem Einwirkungsproduct von $PBr_3$ auf Picolin-α-milchsäure. α-, β- und γ-**Pyridoylessigester** $(C_5H_4N)COCH_2.COOC_2H_5$ entstehen aus den Pyridincarbonsäureestern mit Essigester und Natriumaethylat; sie zeigen die bekannten Umsetzungen der β-Ketonsäureester (B. **34**, 4234).

## Hydropyridinderivate.

Durch Reduction der Pyridine mit Zink und Salzsäure, besser mit Natrium und kochenden Alkoholen oder auf electrolytischem Wege (B. **29**, R. 1122; C. 1897 I, 388) entstehen Hydropyridine, und zwar sogleich die perhydrirten Producte: die Piperidine.

a) Dihydropyridinderivate werden bei den Pyridinsynthesen aus Aldehyden mit β-Diketoverbindungen und Ammoniak erhalten (S. 714); vgl. Dihydrocollidindicarbonsäureester, Dihydrolutidindicarbonsäureester (aus Formaldehyd, Acetessigester und $NH_3$), Dihydrodiacetyllutidin (S. 705) u. a. m.; Dihydro-$\beta,\beta_1$-diacetylcollidin $CH_3CH{<}\begin{matrix}C(COCH_3){:}C(CH_3)\\C(COCH_3){:}C(CH_3)\end{matrix}{>}NH$, F. 152°, entsteht aus Aethylidenacetylaceton mit Aminoacetylaceton. Durch Oxydation mit $N_2O_3$ oder verd. Salpetersäure werden diese Dihydroderivate meist leicht unter Bildung der Pyridine dehydrirt; der Dihydrolutidindicarbonsäureester wird schon durch Behandlung mit Salzsäure zum Theil zu Lutidindicarbonester dehydrirt und zum andern Theil zu Hexahydrolutidindicarbonsäureester hydrirt (B. **35**, 1788). Beim Kochen mit Alkalien werden die Dihydropyridine unter $NH_3$-Entwickelung gespalten; die Spaltproducte erleiden dann zum Theil carbocyclische Condensation: Dihydrocollidindicarbonsäureester gibt *Dimethylketo-R-hexen* (S. 386); durch conc. Alkalien wird der Dihydrocollidindicarbonsäureester zunächst zum Monocarbonsäureester und weiterhin zum Dihydrocollidin abgebaut (B. **31**, 1025, 1033). Weiterhin sind einige Dihydropyridine als stechend riechende, leicht

verharzende Flüssigkeiten aus Alkylpyridiniumjodiden durch Behandlung mit Kali gewonnen worden (B. **14**, 1497). Ueber die Bildung eines Trimethyldihydropyridins aus dem Oxim des Methylheptenons (S. 403) durch Einwirkung von $P_2O_5$ s. A. **319**, 77.

b) Tetrahydropyridine, Piperideïne: Synthetisch erhält man Tetrahydropyridine aus δ-Bromketonen, wie γ-Acetobutylbromid, γ-Acetoamylbromid, mit $NH_3$ oder prim. Aminen (Lipp, A. **294**, 135; B. **31**, 589; vgl. A. **304**, 54; B. **32**, 61):

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2Br \\ \dot{C}H_2.CH_2.COCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix} CH_2.CH_2.NH \\ \dot{C}H_2.CH:\dot{C}CH_3 \end{matrix}.$$

**Tetrahydropicolin**, *Pipecoleïn* $C_6H_{11}N$, Kp. 132°; n-**Methylpipecoleïn** $C_7H_{13}N$, Kp. 146°; α.β-**Dimethylpiperideïn**, Kp. 155°. Die α-alkylirten Piperideïne condensiren sich ähnlich den α-Alkylpyridinen (S. 724) mit Aldehyden zu *Alkinen*, die indessen jenen nicht analog constituirt sind, z. B. gibt n-Methylpipecoleïnalkin $C_7H_{12}N(CH_2OH)$ durch Reduction ein n-Methylpipecolinalkin, welches von dem gleichnamigen Reductionsproducte des n-Methylpicolylalkins verschieden: ersteres gibt durch $H_2O$-Abspaltung und darauffolgende Reduction β-Aethyl-n-methylpiperidin, letzteres α-Aethyl-n-methylpiperidin; Interpretation des Reactionsverlaufs s. A. **301**, 117.

Ueber **Piperideïn** aus δ-Amidovaleraldehyd s. B. **25**, 2782; ein isomeres Tetrahydropyridin wird aus Piperidinsulfosäure (S. 732) durch Schmelzen mit Kali gewonnen (B. **34**, 2761). Es werden ferner als Tetrahydropyridine Basen betrachtet, die aus Piperidinen mit Brom und Alkali, Jod und $Ag_2O$ oder aus Oxypiperidinen durch $H_2O$-Abspaltung erhalten wurden, so die **Coniceïne** (S. 766).

Als Ketoderivate von Di- und Tetrahydropyridinen sind die n-Alkylderivate der Pyridone (S. 723) und Dioxypyridine oder Glutaconimide (S. 723) aufzufassen.

c) Hexahydropyridine, Piperidine: **Hexahydropyridin, Piperidin,** *Pentamethylenimid* $CH_2\langle\begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix}\rangle NH$, Kp. 106°, bildet eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Es findet sich an Piperinsäure (S. 367) gebunden als Piperin im Pfeffer und entsteht aus Piperin durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge. Seine synthetischen Bildungsweisen: 1. durch Erhitzen von Pentamethylendiaminchlorhydrat, 2. durch Erhitzen von ε-Chlor- und ε-Bromamylamin mit Kalilauge, wurden früher bereits erwähnt, ebenso 3. seine Bildung durch Reduction von Pyridin, in welches es beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 300°, oder besser mit Nitrobenzol auf 260°, oder durch Kochen mit Silberoxyd oder Silberacetat in Eisessig (B. **25**, 1620) übergeht. Piperidin entsteht 4. auch aus α-Piperidon oder δ-Valerolactam durch Reduction mit Na und Amylalkohol (A. **324**, 281).

**Aufspaltung des Piperidins.** Der Piperidinring wird durch folgende Reactionen aufgespalten:

1. Erhitzt man Piperidin (1) mit Jodwasserstoffsäure auf $300^0$, so wird es in Ammoniak und n-Pentan (2) umgewandelt.

2. Oxydirt man Piperidin mit Wasserstoffsuperoxyd, so geht es in δ-Amidovalerianaldehyd (3) (vgl. B. **31**, 2691) und n-Glutarimid (4) über. Die Spaltung durch Wasserstoffsuperoxyd zu δ-Amidoaldehyden erfolgt analog bei homologen Piperidinen. n-Alkylpiperidine werden dagegen durch $H_2O_2$ in ihre Oxyde (S. 733) übergeführt. Durch Behandlung mit Aetzkali geben die δ-Amidoaldehyde wieder Piperideïne und Piperidine, mit Natriumbisulfit: Piperidinsulfosäuren (B. **28**, 1459, 2273).

3. Durch Oxydation von Benzoylpiperidin (5) mit Kaliumpermanganat wird δ-Benzoylamido-n-valeriansäure (6) erhalten, die mit Aetzkali: δ-Amido-n-valeriansäure (7) oder Homopiperidinsäure liefert (B. **17**, 2544); dagegen liefert Piperidylurethan durch Oxydation mit Salpetersäure Carboxaethylamidobuttersäure, die mit Aetzkali γ-Amidobuttersäure oder Piperidinsäure ergibt.

4. Erhitzt man Benzoylpiperidin (5) mit $PCl_5$, so entsteht ε-Chloramylbenzimidchlorid (8) und bei der Destillation des Reactionsproductes 1,5-Dichlorpentan (9) neben Benzonitril (B. **37**, 2915).

5. Durch Behandlung mit Jodmethyl bildet sich aus Piperidin Dimethylpiperidiniumjodid (10), das mit feuchtem Silberoxyd in Dimethylpiperidiniumhydroxyd (11) übergeht; letzteres spaltet sich bei der Destillation in das sog. Dimethylpiperidin, das $\Delta_4$-Pentenyldimethylamin (12) und Wasser. Führt man das $\Delta_4$-Pentenyldimethylamin in $\Delta_4$-Pentenyltrimethylammoniumhydroxyd (13) über und destillirt dieses, so zerfällt es in Piperylen oder 1,3-Pentadiën (A. **319**, 226) (14), Trimethylamin und Wasser (A. W. Hofmann, Ladenburg B. **16**, 2058; vgl. Spaltung der Pyrrolidine S. 621, 622). Das folgende Schema gibt eine Uebersicht über diese Spaltungsreactionen:

```
(1) NH                (2) NH3          (3) NH2          (4) NH               NH3
   /  \                                   /                 /  \
 CH2  CH2            CH3  CH3          CH2  CHO           CO   CO          CO2H  CO2H
  |    |      →       |    |            |    |             |    |     →     |     |
 CH2  CH2            CH2  CH2          CH2  CH2           CH2  CH2          CH2   CH2
   \  /                \  /              \  /               \  /              \   /
   CH2                 CH2               CH2                CH2               CH2

(9) N:CC6H5        (8) N:CClC6H5   (5) N.COC6H5   (6) NHCO.C6H5    (7) NH2
                        /               /  \            /               /
ClCH2 CH2Cl         CH2 CH2Cl        CH2  CH2       CH2  CO2H       CH2  CO2H
  |    |      ←      |    |      ←    |    |    →    |    |     →    |    |
 CH2  CH2           CH2  CH2         CH2  CH2       CH2  CH2        CH2  CH2
   \  /               \  /             \  /            \  /            \  /
   CH2                CH2              CH2             CH2             CH2

(10)
 CH3CH3J          (11) CH3CH3OH     (12) CH3CH3     (13) CH3CH3CH3
   \ | /                \ | /             \ |              \ | /
     N                    N                 N               NOH  →   (14) N(CH3)3
   /   \                /   \             /                /
→CH2   CH2            CH2   CH2         CH2  CH    →     CH2  CH2       CH2  CH3
  |     |      →       |     |     →     |   ||           |    ||        ||    |
 CH2   CH2            CH2   CH2         CH2  CH          CH2  CH         CH   CH
   \   /                \   /              \ /              \ /            \  //
    CH2                  CH2               CH2              CH2             CH
```

**Piperidinabkömmlinge:** Als Imidbase vermag das Piperidin eine Nitrosoverbindung, N-Alkyl- und N-Säurederivate zu bilden; über die physiologische Wirkung der Piperidinderivate vgl. B. **34**, 2408.

**Nitrosopiperidin** $C_5H_{10}N.NO$, Kp. 218°, aus Piperidin mit salpetriger Säure, wird durch Reduction in **Piperylhydrazin** $C_5H_{10}N.NH_2$. Kp. 146°, übergeführt, welches durch Oxydation Dipiperidyltetrazon $(C_5H_{10}N)_2N_2$, F. 45°, liefert (vgl. C. **1900** II, 857). Ueber Aufspaltung des Nitrosopiperidins und seiner Homologen durch Elektrolyse vgl. B. **31**, 2272, 2276.

n-**Methylpiperidin** $C_5H_{10}NCH_3$, Kp. 107°, n-**Aethyl-**, n-**Propyl-**, n-**Isoamylpiperidin**, Kp. 128°, 149° und 187°, n-**Benzylpiperidin**, Kp. 245° (B. **32**, 2507), n-**Allylpiperidin**, Kp. 152° (C. 1899 I, 1066). n-**Phenylpiperidin**, Kp. 250°, wird eigenthümlicher Weise auch durch Erhitzen von Piperidin mit Brom- oder Jodbenzol erhalten (vgl. S. 55 u. B. **21**, 1921; **23**, 1388). n-,$\alpha$- und $\beta$-**Naphtyl-piperidin**, $Kp._{35}$ 215° und F. 58°, aus den Naphtolen mit Piperidin (B. **29**, 1175).

Durch Oxydation mit $H_2O_2$ werden die n-Alkylpiperidine in Alkylpiperidinoxyde übergeführt, welche dem Dimethylanilinoxyd (S. 83) entsprechen: n-**Methylpiperidinoxyd** $C_5H_{10}\colon N(CH_3)\colon O$, n-**Aethyl-** und n-**Propylpiperidinoxyd** (F. 105°), n-**Isoamyl-** und n-**Benzylpiperidinoxyd** (F. 148°) geben beim Erhitzen mit Säuren etc. leicht ihren Sauerstoff unter Rückbildung der Piperidine ab; mit $SO_2$ vereinigen sie sich zunächst zu Verbindungen: $C_5H_{10}NR\!<\!{}^{SO_2}_{\dot{O}}$; durch Erhitzen für sich liefern sie unter Abspaltung von Olefinen: $\delta$-Amidovaleraldehyd (vgl. S. 732) (Wolffenstein, B. **32**, 2507).

Aus n($\beta$-Chloraethyl)piperidin, n($\gamma$-Brompropyl)piperidin u. s. w. erhält man beim Erwärmen die isomeren dicyclischen Ammoniumsalze (B. **29**, 2389; **32**, 850; **34**, 357):

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>\underset{Cl}{\dot{N}}<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} \qquad CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>\underset{Br}{\dot{N}}<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH_2 \text{ u. s. w.;}$$

ähnliche Verbindungen, welche für die *Stereochemie des Stickstoffs* von Interesse sind, wurden aus **Aethylendipiperidin** $C_5H_{10}N.CH_2CH_2NC_5H_{10}$, F. 4°, Kp. 263°, durch Vereinigung mit Alkylendibromiden erhalten (B. **32**, 988; **35**, 3047; C. 1904 I, 673):

$$C_5H_{10}\underset{Br}{\dot{N}}<\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>\underset{Br}{\dot{N}}C_5H_{10} \qquad C_5H_{10}\underset{Br}{\dot{N}}<\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>\underset{Br}{\dot{N}}C_5H_{10};$$

aus Aethylendipiperidid mit Trimethylenbromid einerseits und Trimethylendipiperidid mit Aethylenbromid andrerseits entstehen stereomere inactive Verbindungen.

n-**Piperidoacetaldehyd** $C_5H_{10}N.CH_2CHO$, F. 103° (B. **31**, 2541). n-**Piperidoaceton** $C_5H_{10}N.CH_2COCH_3$ (C. **1900** II, 582). n-**Piperidinessigsäure** $C_5H_{10}N.CH_2COOH + H_2O$ und Homologe s. B. **31**, 2839; **32**, 722.

n-**Acetylpiperidin** $C_5H_{10}NCOCH_3$, Kp. 226°. n-**Benzoylpiperidin** $C_5H_{10}NCOC_6H_5$, F. 48°, condensirt sich mit Benzaldehyd beim Erhitzen zu Dibenzylpyridin (S. 719). **Piperidylurethan** $C_5H_{10}NCO_2C_2H_5$, Kp. 211° (vgl. a. C. 1898 I, 257); durch Oxydation von Benzoylpiperidin und Piperylurethan wird der Piperidinkern gesprengt, s. S. 732. **Piperylharnstoff** $C_5H_{10}NCONH_2$, F. 93° (C. **1904** I, 521). Das Piperidid der Piperinsäure ist das Alkaloïd **Piperin** (S. 764).

Die homologen Piperidine entstehen durch Reduction der homologen Pyridine mit Natrium und Alkohol, der Piperideïne (S. 731) mit Zinn

und Salzsäure (A. **304**, 54) oder auf synthetischen Wegen (B. **31**, 2134), und werden als **Pipecoline** $C_5H_9(CH_3)NH$, **Lupetidine** $C_5H_8(CH_3)_2NH$, **Copellidine** $C_5H_8(CH_3)(C_2H_5)NH$ u. s. f. bezeichnet (vgl. B. **28**, 2270 u. a. O.).

Die c-Alkylpiperidine enthalten asym. C-Atome, es sind daher verschiedene dieser Basen mittelst ihrer Bitartrate in optisch active Componenten gespalten worden, so das **α-Pipecolin** (B. **29**, 43, 422), das aus Aldehydcollidin (S. 719) gewonnene **Copellidin**, Kp. 163⁰ (B. **29**, 1959), das synthetisch aus ε-Chlor-β-propylamylamin dargestellte, mit dem Coniin isomere **β-Propylpiperidin**, Kp. 174⁰ (B. **30**, 1060) und das ähnlich gewonnene **β-Aethylpiperidin**, Kp. 155⁰ (B. **31**, 2141). Auffallend ist die starke Zunahme an optischer Activität bei Einführung von Alkylgruppen an das N-Atom der β-Alkylpiperidine (B. **32**, 2520; **34**, 2420). **$αα_1$-Dimethylpiperidin**, *Lupetidin*, wird in einer spaltbaren, *racemischen* Form (Kp. 133⁰) und in einer *Meso*form (Kp. 128⁰) erhalten (B. **32**, 2520; **34**, 2426). Dieselben Verhältnisse zeigen sich beim **$α,α_1$-Diphenylpiperidin**, rac. Form: flüssig, Mesoform: F. 71⁰, während das **$αα_1$-Phenylmethylpiperidin** in 2 stereomeren, optisch spaltbaren Modificationen auftritt (B. **33**, 2842; **34**, 1616).

Ketoderivate der Piperidinreihe: α-Ketopiperidine oder α-Piperidone sind die δ-Lactame (Bd. I). Zu den γ-Ketopiperidinen gehören:

$$CO\genfrac{<}{}{0pt}{}{CH_2-C(CH_3)_2}{CH_2-C(CH_3)_2}>NH,\quad CO\genfrac{<}{}{0pt}{}{CH_2-CH(CH_3)}{CH_2-C(CH_3)_2}>NH,\quad CO\genfrac{<}{}{0pt}{}{CH_2-CH(C_6H_5)}{CH_2-C(CH_3)_2}>NH$$

**Triacetonamin** **Vinyldiacetonamin** **Benzaldiacetonamin,**

welche aus Phoron mit $NH_3$, bez. aus Diacetonamin mit Acetaldehyd oder Benzaldehyd entstehen (vgl. B. **32**, 2244). Das Triacetonamin, *$αα_1$-Tetramethyl-γ-ketopiperidin*, hat besonders wegen seiner Structurähnlichkeit mit dem Tropin bez. dem Tropinon: $CH_3N\genfrac{<}{}{0pt}{}{CH(CH_2).CH_2}{CH(CH_2).CH_2}>CO$ (s. Atropin) Interesse; wie dieses die Tropinsäure, so liefert das Triacetonamin bei der Oxydation die Säure $NH\genfrac{<}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2COOH}{C(CH_3)_2CH_2COOH}$ (A. **198**, 74). Durch Reduction gibt es **Triacetonalkamin**, *Tetramethyloxypiperidin* $C_5H_6(CH_3)_4(OH)N$, das durch $H_2O$-Abspaltung in das **Triacetonin**, ein Piperideïn (S. 731) übergeht. Mit Brom liefert das Triacetonamin: **Dibromtriacetonamin**, das durch Ammoniak in Pyrrolincarbonsäureimid (S. 621) umgewandelt wird (B. **33**, 919). Mit Mercaptanen gibt Triacetonamin unter Wasseraustritt **Triacetonin-γ alkylsulfide** z. B. $C_5H_6(CH_3)_4(SC_2H_5)N$. — Dagegen liefert das Vinyldiacetonamin, *$αα_1$-Trimethyl-γ-ketopiperidin*, mit Mercaptanen normal Mercaptole, die sich zu Sulfonalen oxydiren lassen (B. **31**, 3145). Durch Reduction des Vinyldiacetonaminoxims, F. 151⁰, hat man 2 stereoisomere **γ-Amidotrimethylpiperidine** $C_5H_7(CH_3)_3(NH_2)N$, α- F. 26⁰, $Kp._{22}$ 85⁰, β-Oel, $Kp._{22}$ 83⁰, gewonnen, welche mit salpetriger Säure 2 stereoisomere **Vinyldiacetonalkamine**, *γ-Oxytrimethylpiperidine* $C_5H_7(CH_3)_3(OH)N$, F. 137⁰ und 161⁰, geben, von denen das letztere durch Na-amylat in das erstere umgelagert wird. Die Mandelsäureester der entsprechenden **n-Methylvinyldiacetonalkamine** $CH_3N\genfrac{<}{}{0pt}{}{CH(CH_3)-CH_2}{C(CH_3)_2\ \ CH_2}>CHO.COCH(OH)C_6H_5$ bieten insofern Interesse, als der Ester aus dem stabilen Isomeren (Oel) physiologisch unwirksam ist, während der aus dem labilen Isomeren, F. 113⁰, unter dem Namen **Euphtalmin** als *Mydriaticum* in den Handel kommt.

**c-Piperidinsulfosäure** $(C_5H_{10}N)SO_3H$, F. 188⁰, aus Piperidin und Amidosulfonsäure bei 180⁰ (B. **34**, 2757).

Durch Reduction der Pyridinalkine (S. 724) mit Na und Alkohol entstehen Piperidinalkine: aus Methylol-$\alpha$-picolin (*Picolylalkin* S. 724) erhält man neben $\alpha$-**Pipecolylalkin** $(C_5H_{10}N)[\alpha]CH_2CH_2OH$ $\alpha$-Aethylpiperidin, Kp. 143° (B. **33**, 3483—3513); durch Oxydation mit $CrO_3$ gibt das Alkin: **Piperidin-$\alpha$-essigsäure** $(C_5H_{10}N)[\alpha]CH_2COOH$, F. 214° (B. **36**, 2905). n-**Methylpipecolylalkin** gibt beim Erhitzen mit Salzsäure: n-Methyl-$\alpha$-vinylpiperidin, $Kp._{12}$ 60° (B. **34**, 1889).

Piperidincarbonsäuren werden durch Reduction der Pyridincarbonsäuren mit Natrium und Alkoholen erhalten: **Pipecolinsäure** $C_5H_{10}N(COOH)$, F. 261°, ist mittelst der Bitartrate in d- und l-Pipecolinsäure, F. 270°, gespalten worden (B. **29**, 2887). **Hexahydrochinolinsäure** $C_5H_9N(COOH)_2$ wird ähnlich den Hydrophtalsäuren in 2 stereomeren Modificationen, F. 227° und 253°, erhalten, von denen jede in Form ihrer Nitroso-Verbindung in 2 optisch active Formen gespalten werden kann (vgl. B. **29**, 2665). **Hexahydrocinchomeronsäure**, F. 256° u. Z. (B. **29**, 2187); das Jodmethylat der n-Methylhexahydrocinchomeronsäure wird durch Alkali in etwas anderer Weise gespalten als das n-Methylpiperidinjodmethylat (S. 732): es entsteht eine Dimethylamincyclopentandicarbonsäure (M. **23**, 269):

$$J(CH_3)_2N{<}\begin{matrix}CH_2.CH(CO_2H)\\CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}{>}CHCO_2H \xrightarrow{KOH} \begin{matrix}(CH_3)_2N.CH.CH(CO_2H)\\ \dot{C}H_2\text{———}CH_2\end{matrix}{>}CHCO_2H\ (?).$$

Ganz ähnlich verhält sich die homologe Cincholoiponsäure ein Abbauproduct des *Cinchonins* (s. d.).

$\alpha\alpha_1$-**Piperidindicarbonsäure** aus Dibrompimelinsäure mit $NH_3$ siehe B. **34**, 2543.

Ein Oxycarbonsäureabkömmling der Piperidinreihe ist das vom Triacetonamin aus gewonnene **Eucaïn**, ein **Tetramethyl-n-methyl-$\gamma$-benzoxypiperidin-$\gamma$-carbonsäureester** $(CH_3)N{<}\begin{matrix}C(CH_3)_2{-}CH_2\\C(CH_3)_2{-}CH_2\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}OCOC_6H_5\\COOCH_3\end{matrix}$, welches als Ersatz für Cocaïn als anästhesirendes Mittel empfohlen wird (C. 1896 II, 709).

Weitere, als Alkaloïde oder deren Spaltungsproducte wichtige Piperidinderivate, wie: Coniin oder $\alpha$-Propylpiperidin, Tropin, Ecgonin, werden später in dem Kapitel: Pflanzenalkaloïde abgehandelt.

Condensirte Kerne, welche sich vom Pyridin ableiten, sind in grosser Mannigfaltigkeit dargestellt worden und in folgende Gruppen eingetheilt: II. Chinoline. III. Condensirte Chinoline, wie Naphtochinoline, Anthrachinoline, Phenanthroline, Chinopyridine. IV. Isochinoline. V. Phenanthridine. VI. Naphtyridine und Naphtinoline. VII. Acridine (Carbazacridine, Chinacridine). VIII. Anthrapyridine.

Daran schliessen sich als besonderes Kapitel: die Pflanzenalkaloïde.

## II. Chinolingruppe.

Die Basen der Chinolin- oder Benzo-$\alpha,\beta$-pyridingruppe finden sich zugleich mit den Pyridinbasen im Knochenöl und im Steinkohlentheer, werden ferner aus verschiedenen Alkaloïden durch Destillation mit Kali erhalten. Die Stammsubstanz dieser Gruppe wurde so von Gerhardt 1842 aus den Alkaloïden Chinin und Cinchonin zuerst dargestellt.

Seinen synthetischen Bildungsweisen, Umsetzungen und den Isomerieen der Chinolinderivate entsprechend, stellt das Chinolin ein Naphtalin dar, in welchem eine α-ständige CH-Gruppe durch N vertreten ist (s. u. Formel I).

Es wurde dies zuerst wahrscheinlich gemacht durch die synthetische Bildung von Chinolin aus Allylanilin, welche der Bildung des Naphtalins aus Phenylbutylen (S. 530) ganz analog ist (Königs):

$$C_6H_5\diagdown\begin{matrix}CH_2{=}CH\\ NH\cdot\dot{C}H_2\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}CH\\ N{=}\dot{C}H\end{matrix}.$$

Einen Beweis für die Constitution des Chinolins fand man dann durch seine Darstellung aus Hydrocarbostyril (S. 749); letzteres bildet mit $PCl_5$ ein Dichlorid, das durch Reduction mit HJ-Säure Chinolin gibt (Baeyer, B. **12**, 1320):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\ NH{-}\dot{C}O\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}CCl\\ N{=}\dot{C}Cl\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}CH\\ N{=}\dot{C}H\end{matrix}.$$

Wegen seiner Bildung aus Acridin (S. 760) ist für das Chinolin auch eine »Diagonalformel« (II) in Vorschlag gebracht worden:

I. II.

Bei den nahen genetischen Beziehungen, welche zwischen Chinolin- und Pyridinderivaten statthaben, wird man indessen für den Pyridinkern des Chinolins dieselben Bindungsverhältnisse annehmen müssen, wie für das Pyridin (S. 712). Zudem ist durch neuere Untersuchungen über die Bildung von Chinopyridinen (S. 751) aus Chinolinen ein neuer Beweis gegen die Diagonalformel erbracht worden (A. **279**, 1).

Isomerieen der Chinolinderivate: Man bezeichnet die H-Atome des Pyridinkerns im Chinolin durch $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, die des Benzolkerns durch 1, 2, 3, 4 (s. oben Formel I). Die Oerter 1, 2, 3 entsprechen in Beziehung auf das N-Atom der Ortho-, Meta- und Para-Stellung im Benzol, der Ort 4 wird Ana-Stellung genannt, es werden dementsprechend für die Benzolkernsubstituenten auch die Bezeichnungen o-, m-, p-, a- gebraucht. Nach anderen Vorschlägen benennt man die Substituenten des Pyridinkerns mit Py-1, -2, -3, die des Benzolkerns mit Bz-1, -2, -3, -4. Es sind je sieben Monoderivate des Chinolins möglich (B. **19**, R. 443).

**Synthetische Bildungsweisen der Chinolinderivate:** 1. Condensation der o-Amidoderivate solcher Phenylverbindungen, welche ein O-Atom am dritten C-Atom der Seitenkette enthalten.

Z. B. entsteht aus o-*Amidozimmtaldehyd* $C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ CH{:}CH.COH\end{matrix}$ Chinolin, aus o-*Amidozimmtsäuremethylketon*: α-Methylchinolin, aus o-*Amidozimmtsäure*: α-Oxychinolin (Carbostyril) u. a. m.

2. Auf der intermediären Bildung solcher o-Amidoverbindungen beruht wahrscheinlich auch die Condensation von o-Amidobenzaldehyd oder o-Amidobenzoketonen mit Substanzen, welche

die Atomgruppe $-CH_2.CO-$ enthalten, wie Aldehyde, Ketone, Acetessigester, Malonsäureester, durch Natronlauge zu Chinolinen (Friedländer, B. **16**, 1833; **25**, 1752):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CHO \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3 \\ COCH_3\end{matrix} \dashrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH{=}CH \\ \diagdown N{=\!=}CCH_3\end{matrix}.$$

Ganz ähnlich entstehen aus Isatinsäure mit Aldehyden Cinchoninsäure etc. (J. pr. Ch. [2] **66**, 263), aus Anthranilsäure (S. 262) mit Aldehyden, Ketonen u. s. w. $\gamma$-Oxychinoline (Ch. Ztg. **17**, Rep. 258; vgl. B. **28**, 2809) und ferner aus o-Acidylamidoacetophenonen, wie $C_6H_4<\begin{matrix}COCH_3 \\ NHCOCH_3\end{matrix}$: $\alpha$-Oxychinoline (B. **32**, 3228; C. 1900 I, 426).

Aehnlich ist auch die Synthese des Chinolins aus o-Toluidin und Glyoxal und des $\beta$-Oxychinaldins aus o-Toluidin und Brenztraubensäureester (B. **27**, 628; **28**, R. 743).

3. Chinolin und im Benzolkern substituirte Chinoline werden nach der glatten und sehr allgemeinen Synthese von Skraup durch Erhitzen von Anilinen mit Glycerin und $SO_4H_2$ auf 140° unter Zusatz von Nitrobenzol oder Arsensäure (B. **29**, 703), als Oxydationsmittel, gewonnen:

$$C_6H_5NH_2 + C_3H_8O_3 = C_9H_7N \text{ (Chinolin)} + 3H_2O + 2H.$$

Es entsteht hierbei wahrscheinlich aus dem Glycerin: Acroleïn, das mit Anilin Acroleïnanilin bildet: durch Abspaltung zweier H-Atome wird letzteres zu Chinolin oxydirt. Wie Anilin verhalten sich die Halogen-, Nitro-, Oxyaniline, Toluidine u. s. w., Diamidobenzole bilden Phenanthroline (S. 752), Naphtylamine, Naphtochinoline (S. 751). Statt des Gemenges von aromatischem Anilin mit Nitrobenzol kann man auch den entsprechenden Nitrokörper allein anwenden; dieser wird durch den während der Reaction auftretenden Wasserstoff z. Th. zum Amin reducirt. Die erste Synthese dieser Art war die Darstellung des Alizarinblau (S. 752) aus Nitroalizarin (S. 578), Glycerin und Schwefelsäure (A. **201**, 333).

Als eine weitere Verallgemeinerung dieser Synthesen kann man die folgenden betrachten:

4a. Sowohl im Benzol- wie im Pyridinkern substituirte Chinoline werden erhalten durch Condensation von Anilinen mit Aldehyden unter Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure (*Chinaldinsynthesen* von Döbner und v. Miller); aus Anilin und Acetaldehyd entsteht so $\alpha$-Methylchinolin oder Chinaldin:

$$C_6H_5NH_2 + 2CH_3CHO = C_9H_6N(CH_3) \text{ (Chinaldin)} + 2H_2O + 2H.$$

Gleich dem Acetaldehyd reagieren alle Aldehyde von der Formel $CHO.CH_2R$, indem zunächst je 2 Molecüle derselben sich zu ungesättigten Aldehyden $CHO.CR{:}CH.CH_2R$ condensiren, welche auf Aniline einwirkend $\alpha$-alkylirte Chinolinbasen bilden.

Wahrscheinlich bilden die dabei zunächst entstehenden Alkylidenaniline (S. 84) dimolekulare aldolartige Condensationsproducte, welche unter Anilinabspaltung in die Chinaldine übergehen (B. **25**, 2864; **29**, 59):

$$2CH_3CH{:}NC_6H_5 \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5N{:}CH{-}CH_2 \\ C_6H_5NH{-}CHCH_3\end{matrix} \xrightarrow[-2H]{-C_6H_5NH_2} C_6H_4<\begin{matrix}CH{=}CH \\ N{-\!-}CCH_3\end{matrix}.$$

Der freiwerdende Wasserstoff bewirkt zuweilen eine theilweise Reduction des Reactionsproductes zu Tetrahydrochinolinderivaten (S. 749).

b) Statt 2 Molecülen desselben Aldehyds kann man auch ein Gemisch zweier Aldehyde oder eines Aldehydes mit einem Keton anwenden, in letzterem Falle entstehen dann *α,γ*-Di- oder *α,β,γ*-Trialkylchinoline (C. **Beyer**, B. **20**, 1908) z. B.:

$$C_6H_5\begin{cases} & \overset{CH_3}{+\dot{C}O.CH_3} \\ NH_2 + OCHCH_3 & \end{cases} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix} \overset{CH_3}{\dot{C}}=CH \\ N=\dot{C}CH_3. \end{matrix}$$

c) Ebenso gibt ein Gemisch von Aldehyden mit Brenztraubensäure bei der Condensation mit Anilinen *α-Alkylcinchoninsäuren* (α-Alkylchinolin-γ-carbonsäuren) (S. 747) (A. **281**, 1):

$$C_6H_5\begin{cases} & \overset{COOH}{+\dot{C}O.CH_3} \\ NH_2 + CHO.R & \end{cases} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix} \overset{COOH}{\dot{C}}=CH, \\ N=\dot{C}R \end{matrix}$$

eine Reaction, welche besonders bei Anwendung von Naphtylamin statt Anilin so glatt verläuft, dass man die Bildung der Naphtocinchoninsäuren zum *Nachweis von Aldehyden in Gemengen* anwenden kann. Auch aus Brenztraubensäure allein entsteht beim Erhitzen mit Anilin neben Phenyllutidon: α-Methylcinchoninsäure (Aniluvitoninsäure), indem aus 1 Mol. Brenztraubensäure zunächst Aldehyd gebildet wird.

d) β-Diketone geben mit Anilinen mittelst wasserentziehender Reagentien Chinoline (vgl. B. **36**, 2448, 4013):

$$C_6H_4\begin{cases} H \\ NH_2 \end{cases} + \begin{matrix} (CH_3)COCH_2 \\ | \\ COCH_3 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases} C(CH_3):CH \\ \quad\quad | \\ N\text{———}CCH_3 \end{cases}.$$

5. Oxychinolinderivate entstehen durch Ringschluss **aus** Anilinderivaten von β-Ketonsäuren und β-Dicarbonsäuren:

a) Acetessigsäureanilid (aus Acetessigester und Anilin bei 110°) wird durch conc. Säuren zu γ-Methylcarbostyril oder γ-Methyl-α-oxychinolin condensirt (**Knorr**, A. **236**, 112):

$$\begin{matrix}\text{Acetessig-} \\ \text{säureanilid}\end{matrix} \quad \begin{matrix} OC(CH_3).CH_2 \\ C_6H_5\,NH.CO \end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix} /C(CH_3)=CH \\ \backslash N\text{———}\dot{C}(OH) \end{matrix} \quad \begin{matrix}\gamma\text{-Methyl-} \\ \alpha\text{-oxychinolin.}\end{matrix}$$

Aehnlich gibt Methylacetessigsäureanilid, β,γ-Dimethylcarbostyril, Acetessigsäuremethylanilid das n-Methylderivat des γ-Methylpseudocarbostyrils (S. 745).

b) Acetessigesteranil (Anilidocrotonsäureester), aus Acetessigester und Anilin bei gew. Temperatur gewonnen, dagegen liefert durch Erhitzen auf 250° das γ-Oxy-α-methylchinolin (**Conrad** und **Limpach**, B. **24**, 2990):

$$\begin{matrix}\text{Acetessig-} \\ \text{esteranil}\end{matrix} \quad C_6H_5\begin{matrix} ROCO_CH_2 \\ \backslash N\text{———}\dot{C}CH_3 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix} C(OH)=CH \\ N\text{———}\dot{C}CH_3 \end{matrix} \quad \begin{matrix}\alpha\text{-Methyl-} \\ \gamma\text{-oxychinolin.}\end{matrix}$$

Aehnlich reagiren Benzoylessigester, Acetondicarbonsäureester u. a., statt des Anilins kann man homologe Aniline oder Phenylendiamin in die Reactionen einführen (B. **31**, 2143; **33**, 3439, 3448). Aus Benzanilidimidchlorid (S. 247)

und Na-Malonsäureester entsteht Anilbenzoylmalonsäureester, welcher sich zu α-Phenyl-γ-oxychinolin-β-carbonsäureester condensirt (B. **19**, **1541**):

$$C_6H_5\begin{cases}RO.CO\text{-}CH.CO_2R \\ N{=}{=}{=}\dot{C}C_6H_5\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}C(OH){=}C.CO_2R \\ N{=}{=}{=}\dot{C}.C_6H_5\end{cases}.$$

Aus Malonanilidsäure entsteht mit $PCl_5$: α,β,γ-*Trichlorchinolin* (B. **18**, 2975, **20**, 1235), ähnlich reagiren Alkylmalonsäuren.

6. Der Verwandlung von Pyrrolen in Pyridine analog ist die Ueberführung von *Indolen* beim Erhitzen mit Natriumalkoholat und $CCl_3H$ oder $CBr_3H$ in β-Brom- und Chlorchinoline (B. **21**, 1940).

Verhalten: Die Chinolinbasen sind in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten von durchdringendem Geruch. Gleich den Pyridinen sind sie tertiäre Basen, geben daher wie jene:

1. *Salze* und *Doppelsalze* (vgl. Quecksilbersalze, B. **28**, R. 617); die Pt-Doppelsalze bleiben beim Kochen unverändert (vgl. S. 716);

2. mit Jodalkylen Ammonium-(*Chinolinium*)-verbindungen; die Additionsfähigkeit für Jodalkyle ist jedoch durch die Natur der Substituenten in den Chinolinen beschränkt (B. **24**, 1984).

Die aus den Alkylchinoliniumjodiden gewonnenen Hydroxyde sind gleich den Pyridiniumhydroxyden unbeständig. Durch Natronlauge werden sie in der Weise verändert, dass sich nebeneinander n-Alkyltetrahydrochinoline und n-Alkyl-α-chinolone bilden (A. **282**, 363; B. **36**, 2568):

$$3C_6H_4\begin{cases}CH{=}{=}{=}CH \\ N(CH_3)(OH){:}\dot{C}H\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH_2{-}{-}CH_2 \\ N(CH_3)\ \dot{C}H_2\end{cases} + 2C_6H_4\begin{cases}CH{=}{=}CH \\ N(CH_3).\dot{C}O\end{cases} + H_2O.$$

Behandelt man Gemische von Alkylchinoliniumjodiden und homologen Alkylchinoliniumjodiden, z. B. Chinolin- und Chinaldin-aethyljodid, mit Kali so entstehen prachtvolle, aber wenig beständige, blaue Farbstoffe, *Cyanine* deren Bildung vielleicht auf der Condensation von n-Alkylchinolinen (s. oben mit tetrahydrirten α-Alkylchinolinen beruht (B. **37**, 2008).

Mit Alkoholen geben die Chinoliniumhydroxyde leicht unter $H_2O$-Austritt *Alkoholate* $\left(>N<^{OR}_{CH_3}\right)$ (vgl. B. **33**, 1715).

3. Aehnlich dem Pyridin wird das Chinolin durch Salpetersäure oder Chromsäure wenig angegriffen; durch Kaliumpermanganat dagegen wird der Benzolkern zerstört unter Bildung von α,β-*Pyridindicarbonsäure* oder Chinolinsäure (S. 727). Die homologen Chinoline, sowohl die im Pyridinkern, als auch die im Benzolkern alkylirten, werden durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu den entsprechenden *Chinolincarbonsäuren* oxydirt; durch $MnO_4K$ dagegen wird auch in ihnen meist der Benzolkern unter Bildung von *Pyridinpolycarbonsäuren* zerstört (B. **23**, 2252).

Aus α-Alkylchinolinen werden jedoch durch $MnO_4K$ unter Zerstörung des Pyridinkerns Säurederivate der o-Amidobenzoësäure gebildet; α-Phenylchinolin gibt so *Benzoylanthranilsäure* (B. **19**, 1196). Aehnlich wird auch durch Oxy-

dation der Chinoliniumverbindungen unter Zwischenbildung der n-Alkylchinolone der Pyridinkern gespalten.

4. Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure nimmt der Pyridinkern der Chinoline 4H-Atome auf unter Bildung von Tetrahydrochinolinen; durch energische Reduction entsteht schliesslich Dekahydrochinolin.

Die Zahl der bekannt gewordenen Chinolinderivate ist eine sehr grosse; zum Theil sind sie als Antiseptica, Antipyretica, Farbstoffe u. s. w. von technischer Bedeutung. Es sind im Folgenden nur die wichtigeren Substanzen dieser Gruppe aufgeführt.

**Chinolin** $C_9H_7N$, Kp. 239°, $D_{20}$ 1,095, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welche stark antiseptisch wirkt. Es findet sich im Knochenöl und Steinkohlentheer, entsteht aus verschiedenen Alkaloïden, und wird auf synthetischem Wege dargestellt nach der Methode von Skraup durch mehrstündiges Kochen eines Gemenges von Glycerin (120 g), Anilin (38 g), Schwefelsäure (100 g) und Nitrobenzol (24 g) oder Arsensäure (B. **14**, 1002; **27**, 574; **29**, 704). Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze, von denen das Bichromat $(C_9H_7N)_2H_2Cr_2O_7$, F. 165°, schwer löslich ist. Jodmethylat $C_9H_7N.JCH_3 + H_2O$, F. 72° (wasserfrei 133°), (B. **33**, 1884, 2276) gibt mit Natronlauge n-Methyltetrahydrochinolin und n-Methyl-α-chinolon, bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie Ferricyankali, nur das letztere. Chinolinbetaïn $C_9H_7N.CH_2.CO.O$, F. 171°; sein HCl-Salz entsteht aus Chinolin und Chloressigsäure (C. 1902 II, 1326). Chinolinacetonylchlorid $C_9H_7N(Cl)CH_2COCH_3$ (C. 1899 I, 117; 1903 I, 402). Durch Reduction des Chinolins entstehen Di-, Tetra-, Hexa- und Dekahydrochinolin (S. 749).

**Homologe Chinoline:** Von den Methylchinolinen sind alle 7 Isomeren bekannt. Die 4 im Benzolkern methylirten Chinoline, auch Toluchinoline oder Methylbenzchinoline genannt, entstehen nach der Reaction von Skraup aus den 3 Toluidinen: o-**Methylchinolin**, Kp. 248°, p-Kp. 257°, m-Kp. 248°, a-Kp. 250°.

α-**Methylchinolin, Chinaldin** $C_9H_6N(CH_3)$, Kp. 247°, findet sich im Steinkohlentheerchinolin (bis 25 pct.) (B. **16**, 1082); es entsteht nach den verschiedenen S. 736, 737 angeführten synthetischen Methoden; ferner durch Reduction von γ-Oxychinaldin (S. 745) und durch Schmelzen von Aethylacetanilid $C_6H_5N(C_2H_5).CO.CH_3$ mit Chlorzink (B. **23**, 1903). Dargestellt wird es nach der Methode von Döbner-Miller durch mehrstündiges Kochen von Anilin mit Paraldehyd und roher Salzsäure (B. **16**, 2465).

β-**Methylchinolin**, F. 10—14°, Kp. 250° (B. **20**, 1916).

γ-**Methylchinolin, Lepidin**, Kp. 257°, findet sich neben Chinolin im Steinkohlentheer und wird aus Cinchonin durch Destillation mit Kali, sowie auf synthetischen Wegen (vgl. B. **31**, 2153) erhalten.

Mit Chromsäure liefern diese 3 Methylchinoline die entsprechenden Chinolincarbonsäuren (S. 746), mit Chamäleon: Pyridintricarbonsäuren (S. 739).

α,β-**Dimethylchinolin** $C_9H_5(CH_3)_2N$, Kp. 261° (B. **22**, 267); α,γ-**Dimethylchinolin**, Kp. 266°, wird aus Acetylaceton mit Anilin gewonnen. β,γ-**Dimethylchinolin**, F. 65°, Kp. 290°, aus β,γ-Dimethylcarbostyril.

Ueber- o- und p-**Toluchinaldine** $CH_3C_6H_3[C_3H_2(CH_3)N]$ vgl. B. **28**, 3483

α-**Aethylchinolin** $C_9H_6(C_2H_5)N$, Kp. 255—260° und β-**Aethylchinolin**, Kp. 265°, entstehen auch aus Aethylchinoliniumjodid durch Erhitzen auf 250° (analog der Bildung von Alkylpyridinen S. 716); γ-**Aethylchinolin** Kp. 270 bis 275°. Ueber **Trimethylchinoline** s. B. **21**, R. 138. *β*-**Aethyllepidin** $C_9H_6N[\beta,\gamma](C_2H_5)(CH_3)$ und Derivate s. B. **31**, 2143.

Wie in den α- und γ-Alkylpyridinen (S. 717), so sind auch in den Chinolinen α- und γ-ständige $CH_3$- oder $CH_2R$-Gruppen zur Aldolcondensation mit Aldehyden und Phtalsäureanhydrid befähigt.

Formaldehyd gibt mit Chinaldin: **Methylolchinaldin**, *Chinaldinalkin* $C_9H_6N$-α-$CH_2CH_2OH$, F. 105°, **Dimethylolchinaldin**, *Chinolinpropandiol* $(C_9H_6N)CH(CH_2OH)_2$, F. 117° und **Trimethylolchinaldin** $(C_9H_6N)C(CH_2OH)_3$, F. 143°; ist aber die β-Stellung substituirt, so nimmt die α-ständige Methylgruppe nur 2 Methylolgruppen auf: β-**Methyldimethylolchinaldin** $C_9H_6N[\beta]CH_3[\alpha]CH(CH_2OH)_2$, F. 107°. Ebenso gibt Lepidin neben **Methylollepidin** $C_9H_6N[\gamma]CH_2CH_2OH$, Oel, nur **Dimethylollepidin** $C_9H_6N[\gamma]CH(CH_2OH)_2$, F. 128°; im α,γ-Dimethylchinolin reagirt zunächst nur die α-ständige $CH_3$-Gruppe: γ-**Methylmethylol**- und -**dimethylolchinaldin**, F. 98° und 140°; auch Chloral und Phtalsäureanhydrid (s. u.) reagiren mit der α-Methylgruppe (B. **37**, 1322). — Durch $H_2O$-Abspaltung entsteht aus dem Chinaldinalkin: α-**Vinylchinolin** $(C_9H_6N)CH{:}CH_2$; aus den Chinolinpropandiolen erhält man durch Reduction mit HJ-Säure: γ- und α-**Isopropylchinolin** (B. **32**, 223).

Mit Benzaldehyd entstehen je nach den Reactionsbedingungen aus Chinaldin und Lepidin: **Benzyliden-chinaldin** und -**lepidin** $(C_9H_6N)$-α- und -γ-$CH{:}CHC_6H_5$, F. 100° und 92°, oder **Benzylidendichinaldin**- und -**dilepidin** $(C_9H_6N.CH_2)_2CHC_6H_5$ F. 156° u. Z. und 218°. Durch Reduction des Benzylidenchinaldins- und -lepidins bilden sich B e n z y l c h i n a l d i n und - l e p i d i n F. 30° und 101°, die sich wiederum noch mit 2 bez. 1 Mol. Formaldehyd vereinigen lassen (B. **32**, 3599).

Mit Chloral condensirt sich das Lepidin zu **Lepidinchloral** $(C_9H_6N)CH_2CH(OH)CCl_3$, F. 175°, und besonders glatt das Chinaldin zu **Chinaldinchloral** $C_9H_6N$-α-$CH_2CH(OH)CCl_3$, F. 144°, das mit Alkali: α-C h i n o l y l m i l c h s ä u r e $(C_9H_6N)CH_2CH(OH)COOH$ und α-C h i n o l y l a c r y l s ä u r e $(C_9H_6N)CH{:}CHCOOH$ gibt; die Chinolylmilchsäure liefert mit conc. $SO_4H_2$: C h i n o l y l a c e t a l d e h y d $(C_9H_6N)CH_2CHO$, F. 104°, und durch Oxydation: α-C h i n o l y l e s s i g s ä u r e $(C_9H_6N)CH_2COOH$, F. 275°. Aus Chlorallepidin mit Alkali entsteht **Chinolyl-γ-acrylsäure**, F. 250—255° u. Z., welche durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor **Chinolyl-γ-propionsäure**, F. 203°, gibt (B. **37**, 1337).

Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid bildet Chinaldin einen gelben Farbstoff: **Chinophtalon** $(C_9H_6N)CH{:}(C_2O_2)C_6H_4$ (vgl. S. 305), F. 235°; bei niederer Temperatur entsteht ein isomeres C h i n o p h t a l o n, F. 186° (B. **35**, 2297); Chinophtalonsulfosäure ist das *Chinolingelb*, ein Seiden- und Wollfarbstoff. Chinaldin und Phtalaldehydsäure s. B. **29**, 187.

Aus Chinaldin, Oxalester und Na-Alkoholat entsteht C h i n a l d i n o x a l s ä u r e $(C_9H_6N)CH_2COCOOH$ (B. **30**, 1479).

**α-Phenylchinolin** $C_9H_6(C_6H_5)N$, F. 84°, Kp. über 300°, aus Anilin und Zimmtaldehyd beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200°, wird durch Chamäleon zu Benzoylanthranilsäure oxydirt.

**β-Phenylchinolin**, Oel, in der Kälte erstarrend (B. **16**, 1836).

**γ-Phenylchinolin**, F. 61°, aus seiner α-Carbonsäure erhalten (s. u.), steht in naher Beziehung zu den Chinaalkaloïden (S. 776) (B. **20**, 622). Ueber **γ-Chinolinphenole** s. B. **27**, 907 (S. 779). **Nitrophenylchinolin** $NO_2C_6H_4\,C_9H_6N$, F. 159°, aus Isodiazonitrobenzol und Chinolin (B. **29**, 168). **γ-Phenyl-α-methylchinolin, γ-Phenylchinaldin** $C_9H_5(C_6H_5)(CH_3)N$, F. 99°, entsteht auch durch Condensation von Benzoylaceton mit Anilin (B. **20**, 1771), gibt durch Oxydation seines *Phtalons* $C_9H_5N(C_6H_5)CH{:}(C_2O_2C_6H_4)$ mit Chromsäure **γ-Phenylchinolin-α-carbonsäure**, welche unter $CO_2$-Abgabe γ-Phenylchinolin bildet. **α-Phenyl-γ-methylchinolin**, F. 65°, (B. **19**, 1036), wird auch aus Flavenol (s. u.) durch Destillation mit Zinkstaub erhalten; sein p-Amidoderivat, das sog. p-**Flavanilin**, *α-Amidophenyl-γ-methylchinolin* $C_9H_5(CH_3)(C_6H_4NH_2)N$ (B. **19**, 1038), dessen einsäurige gelb gefärbte Salze früher als *Farbstoffe* Anwendung fanden (B. **15**, 1500), entsteht durch Condensation von o-Amidoacetophenon mit p-Amidoacetophenon. Durch salpetrige Säure bildet das Flavanilin **Flavenol**, *α,p-Phenol-γ-methylchinolin* $C_9H_5(CH_3)(C_6H_4OH)N$. Ueber o-**Flavanilin** siehe B. **32**, 3231.

Verschiedene isomere **Dichinoline** $(C_9H_6N)_2$ sind durch Kochen von Chinolin mit Natrium, ferner durch Leiten seiner Dämpfe durch glühende Röhren, schliesslich aus Benzidin und anderen Diamidodiphenylen nach der Skraup'schen Chinolinsynthese und aus Chinolylacetaldehyd mit o-Amidobenzaldehyd nach Methode 2 (S. 737) erhalten worden (M. **8**, 121; B. **17**, 1965; **20**, 634; A. **287**, 38 u. a. m.).

**Dichinolylchinolin** $C_9H_7N.C_9H_6N.C_9H_7N$, F. 151°, wird aus γ-Acetacetylchinolin $(C_9H_7N)COCH_2COCH_3$ (S. 746) mit 2. Mol. o-Amidobenzaldehyd erhalten (B. **29**, R. 845).

**Trichinolylmethan** $CH(C_9H_6N)_3$, F. 202°, entsteht aus Pararosanilin (S. 476) nach der Reaction von Skraup (B. **24**, 1606, 2267). Ueber die Auffassung von *Aldehydgrün* als Chinolinabkömmling vgl. S. 478.

**Halogen-, Sulfo-, Nitroderivate der Chinoline.** Halogen-, Nitro- oder Sulfoderivate des Chinolins, welche die Substituenten im Benzolkern haben, werden nach den allgemeinen, beim Benzol und Naphtalin besprochenen Methoden der Einführung solcher Gruppen gewonnen: oder aber man unterwirft die entsprechenden substituirten Benzolderivate den S. 736 angeführten Chinolinsynthesen. Schwieriger ist es, Halogen-, Nitro- oder Sulfogruppen in den Pyridinkern des Chinolins einzuführen. Py-Chlorderivate des Chinolins werden vorzugsweise durch Einwirkung von $PCl_5$ auf Py-Oxychinoline gewonnen; α-Chlorchinoline entstehen, ähnlich wie in der Pyridinreihe, auch aus n-Alkyl-α-chinolonen mit Phosphorchloriden (B. **32**, 1297; **35**, 3678). Bemerkenswerth ist die Beweglichkeit der in α- oder γ-Stellung befindlichen Halogenatome im Chinolin, welche leicht durch OH, NHR und dergl. ersetzt werden können (vgl. Halogenpyridine S. 720).

**α-Chlorchinolin** $C_9H_6ClN$, F. 38°, Kp. 267°, aus Carbostyril, n-Methyl- oder n-Aethylchinolon und $PCl_5$ (B. **15**, 333; **31**, 611). **β-Chlorchinolin**, Kp. 255°, aus Chinolin und Chlorschwefel neben einer Verb. $(C_9H_5N)_2S_2$, dem sog. **Thiochinanthren** und Thrichlorchinolin (B. **29**, 2456; J. pr. Ch. [2] **66**, 209). **α-Bromchinolin**, F. 49° (J. pr. Ch. [2] **41**, 41). **β-Bromchinolin**, F. 13°, Kp. 276°, durch Einwirkung von Bromschwefel auf Chinolin oder durch Erhitzen

von Chinolinchlorhydrat mit Brom (B. **27**, R. 732; **25**, R. 422; **29**, 2459). γ-**Chlorchinolin**, F. 34°, aus Kynurin mit $PCl_5$ (S. 746), sowie aus γ-Amidochinolin durch Diazotiren in Salzsäure; ähnlich wird auch γ-**Jodchinolin**, F. 100°, aus γ-Amidochinolin erhalten (J. pr. Ch. [2] **56**, 193). γ-**Bromchinolin**, F. 30°, aus Kynurin mit $PBr_5$ (B. **27**, R. 732; J. pr. Ch. [2] **56**, 192). *α*-**Jodchinolinjodmethylat** $C_9H_6JN.JCH_3$, F. 212°, entsteht aus α-Chlorchinolin mit Jodmethyl (A. **282**, 376). α-**Methyl-β-chlorchinolin**, F. 72°, aus Methylketol, $CCl_3H$ und Natriumalkoholat (B. **21**, 1942). *α,β*-**Dichlorchinolin**, F. 105°, aus Hydrocarbostyril mit $PCl_5$. α,β,γ-**Trichlorchinolin** $C_9H_4Cl_3N$, F. 107°, aus Malonanilsäure mit $PCl_5$ (B. **17**, 737) (S. 739).

**Amidochinoline**: Im Benzolkern amidirte Chinoline entstehen durch Reduction der betreffenden Nitrochinoline; Py-*α*- und *γ*-Amidochinolinderivate werden durch Erhitzen von *α*- oder *γ*-Chlor- (Brom)-chinolinen mit Ammoniak oder Aminen gewonnen; *α*-Amidochinoline erhält man auch durch Synthese aus o-Amidozimmtsäurenitrilen (B. **32**, 3399):

$$C_6H_4 < {CH:CH.CN \atop NH_2} \longrightarrow C_6H_4 < {CH:CH \atop N{=}\dot{C}NH_2}.$$

Vgl. auch die Bildung des sog. Chinindolins $C_6H_4 < {CH:C_C_6H_4 \atop N : \dot{C}_\dot{N}H}$ durch Reduction von o,o'-Dinitrocyandibenzyl $NO_2C_6H_4CH_2\,CH(CN)C_6H_4NO_2$ (B. **30**, 3022).

*α*-**Amidochinolin** $(C_9H_6N)NH_2$, F. 120° (corr.), aus Zimmtsäurenitril mit Na-aethylat (s. oben), aus *α*-Chlorchinolin beim Erhitzen mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat auf 200° (neben Carbostyril), sowie durch reducirende Spaltung des *α*-Phenylhydrazidochinolins oder des Hydrazochinolins (s. u.) (J. pr. Ch. [2] **56**, 204; B. **31**, 1297), wird durch conc. Alkalien in $NH_3$ und Carbostyril hydrolysirt; Jodmethylat, F. 247°, wird auch aus *α*-Jodchinolinjodmethylat mit $NH_3$ gewonnen (A. **282**, 380). *α*-**Anilidochinolin** $(C_9H_6N).NHC_6H_5$, F. 98°, aus *α*-Chlorchinolin und Anilin bei 200°.

*α*-**Amido-*β*-phenylchinolin** $(C_9H_5N)(NH_2)(C_6H_5)$, F. 156° (corr.), wird aus *α*-Phenyl-o-nitrozimmtsäurenitril bei der Reduction, sowie durch Condensation von o-Acetamidobenzaldehyd mit Benzylcyanid erhalten.

γ-**Amidochinolin** $(C_9H_6N)NH_2 + H_2O$, F. 70° (wasserfrei 154°), entsteht aus Chinoninsäureamid mit Brom und Alkali (J. pr. Ch. [2] **56**, 181). γ-**Amidochinaldin** $C_9H_5(CH_3)N(NH_2)$, F. 270° (B. **21**, 1980). p-**Methoxy-γ-amidochinolin** $C_9H_5(OCH_3)N(NH_2)$, F. 120°, aus dem Chininsäureamid mit KOBr (B. **29**, R. 674).

**Chinolylhydrazine** erhält man aus den *α*- und aus den *γ*-Chlorchinolinen durch Erhitzen mit Hydrazin oder Phenylhydrazinen (B. **24**, 2817; **33**, 1885): *α*-**Chinolylhydrazin** $(C_9H_6N).NH.NH_2$, F. 135°, erweist sich bei gewissen Reactionen als Hydrazidin, indem es mit Ameisensäure sog. Naphtriazol (1), F. 175°, mit salpetriger Säure Naphtetrazol (2), F. 157°, liefert (vgl. S. 726):

$$\begin{matrix} CH:CH.C{=}N \\ \dot{C}_6H_4{-}\dot{N}_CH \end{matrix}{\gg}N \xleftarrow{(1)} \begin{matrix} CH:CH.C:NNH_2 \\ \dot{C}_6H_4{-}\dot{N}H \end{matrix} \xrightarrow{(2)} \begin{matrix} CH:CH.C{=}N \\ \dot{C}_6H_4{-}\dot{N}_N \end{matrix}{\gg}N.$$

Das Naphtetrazol wird durch Oxydation mit $MnO_4K$ quantitativ in *Tetrazol* übergeführt (B. **33**, 1890).

*α*-**Lepidylhydrazin** $[C_9H_5(CH_3)N]NHNH_2$, F. 146°. *γ*-**Chinaldylhydrazin**, F. 118°. *α*-**Hydrazochinolin** $(C_9H_6N)NH.NH(C_9H_6N)$, F. 229°, und *α*-**Hydrazolepidin**, F. 265°, entstehen neben den Hydrazinen beim Erhitzen der *α*-Chlor-

chinoline mit Hydrazinhydrat; sie geben durch Oxydation *α*-**Azochinolin** und und -**lepidin**, F. 230⁰ und 235⁰, durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure *α*-Amidochinolin und -lepidin. *α*-**Phenylhydrazidochinolin** $(C_9H_6N)NHNHC_6H_5$, F. 191⁰, gibt durch Oxydation **Phenylazochinolin**, F. 93⁰ (B. **24**, 2817).

**Oxychinoline:** Die Oxychinoline zeigen den Character von Basen und Phenolen. Im Benzolkern hydroxylirte Chinoline, auch Chinophenole oder Oxybenzchinoline genannt, entstehen nach den synthetischen Methoden von Skraup und Döbner-Miller aus Amidophenolen, ferner durch Reduction der Bz.-Nitrochinoline oder durch Schmelzen der Chinolinsulfosäuren mit Kali; in die entstehenden Oxychinoline kann man dann durch Kalischmelze weitere Hydroxylgruppen einführen (B. **28**, R. 912): 1-**Oxychinolin** $C_6H_3(OH)$: $(C_3H_3N)$, F. 75⁰, Kp. 266⁰, aus 1-Chinolinsulfosäure (B. **16**, 712); von ihm ausgehend gewinnt man **1-Aethoxy-4-acetamidochinolin**, **Analgen** $C_6H_2(OC_2H_5)(NH.COCH_3):(C_3H_3N)$, F. 155⁰, welches als schmerzstillendes Mittel empfohlen wird. p-**Oxychinolin**, F. 194⁰, entsteht auch aus Xanthochinsäure (S. 748) durch $CO_2$-Abspaltung; die Jodalkylate des p-Oxychinolins geben beständige Chinoliniumhydroxyde (vgl. S. 739), während sich die p-Alkoxychinoline hierin wie die anderen Chinolinderivate verhalten (B. **36**, 456, 1169). Eine **m-Jod-o-oxychinolin-a-sulfosäure** $C_6H(OH)J(SO_3H):(C_3H_3N)$ ist das als Jodoformersatz gebrauchte **Loretin** (J. pr. Ch. [2] **55**, 457).

Die Bz.-Oxychinoline werden durch Behandlung mit Chlor in Eisessig nach der Zincke'schen Methode ähnlich den Naphtolen (S. 540) in gechlorte Chinolinchinone übergeführt, die, wie die Naphtalinderivate in Indene, durch weitere Umformung in sog. **Pyrindenderivate**, Abkömmlinge eines condensirten Pyridin- und Indenrings, übergehen. So entsteht aus p-Oxychinolin mit Chlor durch verschiedene Umwandlungen der primären Einwirkungsproducte **Dichlortriketotetrahydrochinolin** (1). Dieses gibt beim Kochen mit Wasser *β*-**Chlor-α-oxypyrindon** (2), aus dem durch Ringspaltung **Dichloracetopicolinsäure** (3) gewonnen wird (A. **290**, 321):

$$(1)\ C_5H_3N{<}{\begin{matrix}CO{-}CO\\ CO{-}CCl_2\end{matrix}} \rightarrow (2)\ C_5H_3N{<}{\begin{matrix}C(OH)\\ CO\end{matrix}}{>}CCl \rightarrow (3)\ C_5H_3N{<}{\begin{matrix}COCHCl_2\\ COOH\end{matrix}}$$

Pyrindenderivate sind auch durch Synthesen dargestellt worden: **Diketopyrhydrindencarbonsäureester** $C_5H_3N\left\{\begin{matrix}[\alpha]CO\\ [\beta]CO\end{matrix}\right\}{>}CHCO_2CH_3$, aus Chinolinsäureester mit Essigester und Natrium (B. **35**, 1411); *α,γ*-**Diphenylpyrhydrinden**, aus dem Diketon, welches durch Addition von Cyclopentanon aus Benzalacetophenon entsteht, durch Behandlung mit Hydroxylamin (B. **35**, 3973):

$$CH_2{<}{\begin{matrix}CH_2.CH.CH(C_6H_5).CH_2\\ CH_2.CO\qquad\qquad COC_6H_5\end{matrix}} \xrightarrow{NH_2OH} CH_2{<}{\begin{matrix}CH_2.C{=}C(C_6H_5){-}CH\\ CH_2.C{=}N{-}CC_6H_5\end{matrix}}$$

Die im Pyridinkern hydroxylirten Chinoline sind schwächere Basen und Phenole als die Bz-Oxychinoline. Aehnlich wie bei den Oxypyridinen (oder Pyridonen S. 722) bleibt es unentschieden, ob den Oxychinolinen der *α*- und *γ*-Stellung, die Hydroxyl- oder Ketoform zukommt; dagegen existiren Aether beider Formen, z. B. des Carbostyrils und Pseudocarbostyrils:

$$C_6H_4{<}{\begin{matrix}CH{=}CH\\ N{=}COR\end{matrix}} \text{ und } C_6H_4{<}{\begin{matrix}CH{=}CH\\ NR{-}CO\end{matrix}},\quad C_6H_4{<}{\begin{matrix}C(OR){:}CH\\ N{=}CH\end{matrix}} \text{ und } C_6H_4{<}{\begin{matrix}CO{-}CH\\ NR{-}CH\end{matrix}}.$$

Synthesen von Py-Oxychinolinen s. S. 738.

*α*-**Oxychinolin, Carbostyril** $C_9H_7ON(+H_2O)$, F. 199⁰, das Lactim oder Lactam der o-Amidozimmtsäure (S. 268), wird aus

o-Nitrozimmtsäure durch Reduction gewonnen (B. **14**, 1916). Es entsteht ferner aus o-Acetamidobenzaldehyd $C_6H_4<^{CHO\,CH_3}_{NH_CO}$ mit Natronlauge (C. 1900 II, 427), aus α-Chlorchinolin beim Erhitzen mit Wasser oder aus Chinolin beim Erwärmen mit Chlorkalklösung (B. **21**, 619). Seine Salze mit Alkalien und Säuren werden schon durch Wasser zersetzt. Durch Chamäleon wird es zu Oxalylanthranilsäure $C_6H_4<^{COOH}_{NH.CO.CO_2H}$ oxydirt, durch Na und Alkohol zu Tetrahydrochinolin reducirt.

Carbostyrilmethylaether, Kp. 247°, -aethylaether, Kp. 256°, oder *α*-Methoxy- und Aethoxychinolin sind Oele, die durch Einwirkung von Jodalkyl auf das Na- oder Ag-Salz des Carbostyrils, aus *α*-Chlorchinolin mit Na-alkoholaten und auch aus den o-Amidozimmtsäureestern mit alkoh. $ZnCl_2$ entstehen. Pseudocarbostyril-methylaether, F. 71°, Aethylaether, F. 54°, oder n-Methyl- und Aethyl-*α*-chinolon entstehen aus Jodalkyl mit freiem Carbostyril, ferner aus Methyl- und Aethylchinoliniumjodid durch Natronlauge mit Ferricyankali (vgl. S. 739). Das n-Methylchinolon entsteht auch durch Erhitzen von Aethoxychinolin mit Jodmethyl (B. **30**, 930); mit $P_2S_5$ liefert es n-Methylthiochinolon $C_9H_6SN(CH_3)$, F. 118° (B. **33**, 3358).

1-**Nitrocarbostyril** $C_9H_6(NO_2)ON$, F. 168°, entsteht aus Nitrocumarin (S. 362) mit alkoh. $NH_3$; weitere isomere Nitrocarbostyrile vgl. J. pr. Ch. [2] **64**, 85; **68**, 100. 3-**Oxycarbostyril**, F. über 300°, durch Condensation der 6-Amido-m-cumarsäure (S. 363), welche durch electrolytische Reduction der o-Nitrozimmtsäure gewonnen wird.

**β-Oxychinaldin** $C_9H_5(CH_3)N[\beta]OH$ ist durch Condensation von o-Amidobenzaldehyd und Chloraceton mittelst Natronlauge dargestellt worden (B. **35**, 2554).

**γ-Methyl-α-oxychinolin**, **γ-Methylcarbostyril** oder **α-Lepidon** $C_9H_6(CH_3)ON$, F. 223°, $Kp._{17}$ 270°, aus Acetessigesteranilid (S. 738), sein Lactimaether *α*-Methoxy-*γ*-methylchinolin, Kp. 276°, entsteht aus *α*-Chlorlepidin mit $NaOCH_3$; der Lactamaether: n-Methyllepidon, F. 131°, aus Acetessigester und Methylanilin (S. 738), sowie aus Aethoxylepidin durch Erhitzen mit Jodmethyl (B. **30**, 931). Bz-**Amidolepidon**, F. 270°, aus m-Phenylendiamin und Acetessigester (B. **31**, 798). **Dilepidon** $[C_9H_5(CH_3)ON]_2$ entsteht aus Benzidin und Acetessigester (M. **19**, 690).

**γ-Oxy-α-methylchinolin**, **γ-Oxychinaldin**, **γ-Chinaldon** $C_9H_6(CH_3)ON$ $(+2H_2O)$, F. 231°, aus Anilacetessigester (S. 738) gibt ebenfalls 2 isomere Aether: das *γ*-Methoxychinaldin, Kp. 298°, und das n-Methylchinaldon, F. 175° (B. **22**, 78); beide Aether geben mit Jodmethyl das gleiche Jodmethylat $C_6H_4<^{C(OCH_3)=CH}_{N(JCH_3)=\dot{C}.CH_3}$, das durch Erhitzen oder durch Behandlung mit Alkalien n-Methylchinaldon liefert (B. **30**, 922); vgl. das ähnliche Verhalten der Antipyrine, Pyridone etc. (S. 660 und 722).

Die beiden Isomeren: Chinaldon und Lepidon, entstehen ferner neben einander aus o-Acetamidoacetophenon mit Natronlauge:

$$C_6H_4<^{CO.CH}_{NH.\ddot{C}CH_3} \longleftarrow C_6H_4<^{COCH_3}_{NHCOCH_3} \longrightarrow C_6H_4<^{C(CH_3):CH}_{NH\;..\;\dot{C}O};$$

ähnlich reagiren o-Propion- und Butyramidoacetophenon; o-Acetamidobenzo-

phenon gibt α-**Oxy-γ-phenylchinolin**, F. 259°; o-Formylamidoacetophenon (B. **34**, 2703) gibt:

γ-**Oxychinolin, Kynurin** $C_9H_7ON(+3H_2O)$, F. 201°; dieses entsteht auch durch Erhitzen von Kynurensäure (S. 747), ferner durch Oxydation von Cinchonin oder Cinchoninsäure (B. **22**, R. 758), gibt mit $PCl_5$ γ-Chlorchinolin (B. **27**, R. 748) (S. 743).

p,γ-**Dioxychinolin** $C_9H_7O_2N$ entsteht durch Verseifung des p-Methoxykynurins, welches aus p-Methoxy-γ-amidochinolin mit salpetriger Säure erhalten wird (B. **29**, R. 675).

α,γ-**Dioxychinolin**, *γ-Oxycarbostyril* $C_9H_7O_2N$, sublimirend, entsteht aus γ-Bromcarbostyril mit Kali, aus o-Amidophenylpropiolsäure durch Erwärmen mit $SO_4H_2$ (S. 366), sowie durch Condensation von Anthranilsäureester und Essigester mit Natrium (B. **32**, 3570) oder aus o-Acetanthranilsäureester mittelst Natrium (C. 1900 I, 427; 1901 I, 236). Durch Reduction seines β-Nitrosoderivates entsteht α,β,γ-**Trioxychinolin** $C_9H_7O_3N$, welches durch Eisenchlorid zu Chinisatinsäure (S. 366) und **Chinisatin** oder **Triketotetrahydrochinolin** oxydirt wird (B. **17**, 985).

**Thiochinolin** $(C_9H_6N)SH$, F. 175°, und p-**Methylthiochinolin**, F. 210°, aus α-Chlorchinolin und α-Chlortoluchinolin mit KSH (B. **32**, 1305); n-Methylthiochinolin aus Methylcarbostyril s. S. 745.

**Chinolinaldehyde** und **Chinolinketone**: o-**Chinolinaldehyd** CHO.$C_6H_3[C_3H_3N]$, F. 95°, s. B. **35**, 1273. α-**Chinolinaldehyd** $C_9H_6(CHO)N$, F. 71°, entsteht aus α-Chinolylacrylsäure (S. 741) mit $MnO_4K$; sein Oxim, F. 189°, aus o-Amidobenzaldehyd mit Isonitrosoaceton nach Methode 2 (S. 737; J. pr. Ch. [2] **66**, 264). Ein **Nitro-γ-chinolinaldehyd** $(NO_2)C_9H_5(CHO)N$, F. 175°, wird aus Nitrodibromlepidin $(NO_2)C_9H_5(CHBr_2)N$ mit Bleiacetat erhalten (B. **31**, 2368).

Py-Chinolinketone entstehen nach der synthetischen Bildungsweise 2 S. 737 aus o-Amidobenzaldehyd mit β-Diketonen: β-**Acetylchinaldin** $C_9H_5(CH_3)(COCH_3)N$, F. 57,5° (B. **25**, 1756). β-**Acetylcarbostyril** $C_9H_6(COCH_3)ON$, F. 232°, aus o-Amidobenzaldehyd und Acetessigester (B. **16**, 1838). γ-**Acetacetylchinolin** $C_9H_7N(COCH_2COCH_3)$, F. 65°, $Kp._{17}$ 206°, entsteht aus Cinchoninsäureester (S. 747), Aceton und Natriumaethylat, condensirt sich mit Phenylhydrazin zu *Phenylchinolylmethylpyrazol*, F. 120°, mit 2 Mol. o-Amidobenzaldehyd zu *Dichinolylchinolin* (S. 742; B. **29**, R. 845).

**Chinolincarbonsäuren**: Die Chinolincarbonsäuren zeigen den Character von Amidosäuren; im Benzolkern substituirte Carbonsäuren werden nach den synthetischen Methoden aus den Amidobenzoësäuren (vgl. B. **28**, 2809), ferner durch Oxydation von Bz-Alkylchinolinen mit Chromsäure erhalten. Ebenso entstehen die Py-Chinolincarbonsäuren aus den Py-Alkylchinolinen mit Chromsäuremischung, dabei werden am leichtesten Alkylgruppen in γ-Stellung oxydirt, schwerer in β- und am schwierigsten in α-Stellung befindliche Alkylreste (B. **23**, 2254) (S. 739); Methylgruppen in α-Stellung kann man jedoch durch vorherige Condensation mit Formaldehyd (S. 741) leichter oxydirbar machen. Beim Erhitzen werden die Carboxylgruppen unter Bildung der betr. Chinoline abgespalten; Säuren, welche Carboxyl in der α-Stellung haben, werden durch Eisenvitriol rothgelb gefärbt.

o-**Chinolincarbonsäure** $C_9H_6N(COOH)$, F. 187°, m-Säure, F. 248°, p-Säure, F. 291°, a-Säure, F. 360° (A. **237**, 325; B. **19**, R. **443**, 548).

**Chinaldinsäure**, α-**Chinolincarbonsäure** $(+2H_2O)$, F. 156° u. Z., aus Chinaldin oder besser den Condensationsproducten von Chinaldin mit

Formaldehyd (S. 741) dargestellt, wird durch Erhitzen mit Essig- oder Benzoësäureanhydrid unter $CO_2$-Abspaltung in einen rothen, sehr lichtempfindlichen Farbstoff verwandelt (B. **37**, 1236).

**β-Chinolincarbonsäuren**, F. 273°, entsteht auch aus Acridinsäure (s. u.) (B. **18**, 1640).

**Cinchoninsäure**, **γ-Chinolincarbonsäure** krystallisirt mit 1 oder 2 Mol. $H_2O$, F. 254°, ist zuerst durch Oxydation von Cinchonin mit $MnO_4K$ oder $NO_3H$ erhalten worden, synthetisch ist sie durch Condensation von Isatinsäure, Acetaldoxim und Natronlauge dargestellt worden (J. pr. Ch. [2] **66**, 263). Chlorid, F. 170° (C. 1901 I, 1052). Die Säure gibt leicht Chinolin: durch Chamäleon wird sie zu α,β,γ-Pyridintricarbonsäure oxydirt. Durch Salpeterschwefelsäure wird die Cinchoninsäure nitrirt zu ana-**Nitrocinchoninsäure**, welche mittelst Schwefelammon zu ana-**Amidocinchoninsäure** reducirt wird. Diese Säure liefert leicht ein dem peri-Naphtostyril (S. 551) analoges Anhydrid $C_9H_5N\begin{cases}[4]NH\\ [\gamma]\dot{C}O\end{cases}$, F. 255° (B. **32**, 717).

Alkylcinchoninsäuren entstehen durch Condensation von Aldehyden mit Brenztraubensäure und Anilinen (B. **22**, R. 23, A. **281**, 1) (S. 738); ferner aus Isatinsäure $C_6H_4<^{COCOOH}_{NH_2}$ nach Methode 2 (S. 737) (J. pr. Ch. [2] **56**, 283; **57**, 467; **66**, 263).

**α-Methylcinchoninsäure**, *Aniluvitoninsäure* $C_9H_5(CH_3)(COOH)N(+H_2O)$, F. 242°, entsteht auch aus Brenztraubensäure und Anilin (B. **20**, 1769) (vgl. S. 92) und aus Isatinsäure mit Aceton **α-Phenylcinchoninsäure**, F. 209°, aus Anilin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure oder Isatinsäure und Acetophenon. **α,β-Diphenyl-** und **Dimethylcinchoninsäure**, F. 295° und 316° u. Z. (J. pr. Ch. [2] **56**, 283).

**α-Methylchinolin-β-carbonsäure**, *Chinaldin-β-carbonsäure*, F. 234° u. Z., entsteht aus o-Amidobenzaldehyd mit Acetessigester (vgl. S. 737) (J. pr. Ch. [2] **56**, 373).

**γ-Methylchinolin-α carbonsäure**, *Lepidin-α-carbonsäure*, F. 153—154° unter $CO_2$-Abspaltung aus γ-Methylmethylolchinaldin (S. 741) durch Oxydation (B. **37**, 1322).

**Acridinsäure**, **α,β-Chinolindicarbonsäure** $C_9H_5N(COOH)_2$ krystallisirt mit 1 oder $2H_2O$, Zsp. 120—130°, entsteht durch Oxydation von Acridin (S. 760) mit Chamäleon, ähnlich wie aus Chinolin α,β-Pyridindicarbonsäure.

**α,γ Chinolindicarbonsäure**, F. 246° u. Z., entsteht aus α-Cinnamenylcinchoninsäure (B. **22**, 3009) durch Oxydation mit $MnO_4K$, sowie aus Isatinsäure mit Brenztraubensäure (J. pr. Ch. [2] **56**, 308).

**Chinaldin-β,γ dicarbonsäure** $C_9H_4(CH_3)N(COOH)_2$ aus Isatinsäure und Acetessigester; ebenso entstehen: **α-Phenyl-β,γ-chinolindicarbonsäure** $C_9H_4(C_6H_5)N(COOH)_2$ mit Benzoylessigester, **Chinaldin-β,γ-essigcarbonsäure** $C_9H_4(CH_3)N(CH_2COOH)(COOH)$ mit Lävulinsäure u. a. m. (J. pr Ch [2] **57**, 467).

**Oxychinolincarbonsäuren**: **α-Oxychinolin-β-carbonsäure** $C_9H_5(OH)(COOH)N$, F. über 320° u. Z., aus o-Amidobenzaldehyd und Malonsäure (S. 737). **α-Oxychinolin-γ-carbonsäure**, F. über 310° u. Z., wird durch Schmelzen von Cinchoninsäure mit Kali (vgl. Oxychinolinsäure S. 729) und durch innere Condensation von n-Acetylisatinsäure $C_6H_4<^{COCOOH}_{NHCOCH_3}$ erhalten (C. 1900 I, 427); beide Säuren zerfallen beim Erhitzen ihrer Silbersalze in $CO_2$ und Carbostyril. **γ-Oxychinolin-Py-carbonsäure**, **Kynurensäure** $(+H_2O)$, F. 257°, findet

sich im Hundeharn bei Fleischfütterung, synthetisch ist sie aus o-Formylaminophenylpropiolsäureester durch Kochen mit Natronlauge dargestellt worden (B. **34**, 2703); zerfällt beim Schmelzen mit Kali in $CO_2$ und Kynurin oder γ-Oxychinolin (S 746); durch Oxydation liefert sie Kynursäure oder Oxalylanthranilsäure (S. 264).

p-**Oxychinolin-γ-carbonsäure**, **Xanthochinsäure** $C_9H_5(OH)(COOH)N$ $(+H_2O)$, F. 320° u. Z., entsteht aus p-Sulfocinchoninsäure beim Schmelzen mit Kali. Ihr Methylphenolaether ist die **Chininsäure** $C_9H_5(OCH_3)(COOH)N$, F. 280°, welche aus Chinin und Chinidin durch Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht.

γ-**Oxychinaldin-β-carbonsäure** $C_9H_4(CH_3)ON(COOH)$, F. 245° u. Z., entsteht durch Condensation von Anthranilsäure mit Acetessigester (B. **27**, **1396**).

α-**Oxychinolin-γ-essigsäure** $(C_9H_6ON)CH_2COOH$, F. 206° u. Z., wird durch Condensation von Acetondicarbonsäureranilid mittelst Schwefelsäure erhalten; ähnlich entsteht Bz-**Amido-α-oxychinolin-γ-essigsäure** (B. **33**, 3439).

## Hydrochinoline.

Dihydrochinoline sind als Zwischenproducte bei den Chinolinringsynthesen nach der Methode von Döbner und v. Miller (S. 737) anzunehmen, ihrer Unbeständigkeit wegen jedoch meist nicht zu isoliren. Condensirt man Aniline mit Brenztraubensäure und setzt dem Reactionsgemisch Formaldehyd zu, so erhält man Abkömmlinge der Dihydro-α-methylcinchoninsäure: die sog. **Hydroglauconinsäuren**, von wahrscheinlich folgender Structur: $CH\left[C_6H_3{<}{\scriptstyle C(COOH):CH \atop NH - - - \dot{C}H(CH_3)}\right]_3$, welche in alkalischer Lösung durch Luftoxydation in **Glauconinsäuren**, blaue Beizenfarbstoffe, übergehen, deren Structur an die Triphenylmethanfarbstoffe (S. 476) erinnert (vgl. a. Chinolinroth S. 755). Destillirt man die Hydroglauconinsäure für sich, so entsteht: **Dihydrochinaldin** $C_9H_8N(CH_3)$, Kp. 246°, das auch durch Erhitzen von Chinaldinchlorhydrat mit Zinkstaub erhältlich ist (vgl. B. **31**, 686; **33**, 677).

Ueber Bz-**Oxy-α,γ,γ-trimethyldihydrochinolin** $C_6H_3(OH){<}{\scriptstyle C(CH_3)_2\cdot CH_2 \atop N=\!=\!=\!=\dot{C}CH_3}$ aus m-Amidophenol und Mesityloxyd s. B. **32**, 3701.

Ketodihydrochinoline oder Chinolone sind die n-Alkylaether der Oxychinoline (S. 744).

Tetrahydrochinoline: Bei der Reduction der Chinolinderivate mit Sn und Salzsäure oder Na und Alkohol bilden sich Tetrahydrochinoline, indem der Pyridinkern 4 H-Atome aufnimmt. Durch diesen Vorgang wird die chemische Natur des Chinolinderivats wesentlich geändert: *Die Tetrahydrochinoline verhalten sich wie secundäre fettaromatische Amine;* sie liefern mit salpetriger Säure: n-Nitrosamine, welche sich leicht in Bz.p-Nitrosoamine umlagern, mit Diazobenzolsalzen: Diazoamidoverbindungen, welche leicht in p-Azophenylderivate übergehen u. s. f. Diese Aenderung der chemischen Natur des Chinolins ist eine ähnliche, wie die der Indole beim Uebergang in Dihydroïndole (S. 635); die Tetra-

hydrochinoline sind als Ringhomologe der Dihydroïndole zu betrachten:

$$C_6H_4{<}^{CH_2}_{NH}{>}CHCH_3 \qquad C_6H_4{<}^{CH_2-CH_2}_{NH-CHCH_3}$$

Dihydromethylketol — Tetrahydrochinaldin.

während die Grundkörper, Indole und Chinoline, sich sehr verschieden verhalten. Bei der Oxydation mit Chromsäure, Silberacetat, Quecksilbernitrat oder Jod werden die Tetrahydrochinoline wieder in Chinoline zurückgeführt (B. **27**, 824; C. 1900 I, 137).

**Tetrahydrochinolin** $C_9H_{11}N$, Kp. 244°, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, es wird erhalten aus Chinolin, α- und γ-Chlorchinolin mit Fe und Salzsäure, aus Carbostyril mit Natrium und Alkohol (B. **28**, 1142). Mit salpetriger Säure gibt es ein Nitrosoderivat, welches leicht in p-Nitrosotetrahydrochinolin, F. 134°, (B. **16**, 732) umgelagert wird; mit Benzoylchlorid entsteht: n-Benzoyltetrahydrochinolin, F. 75°, mit Methyljodid: **n-Methyltetrahydrochinolin, Kairolin** $C_9H_{10}N.CH_3$, Kp. 245°, welches ebenso wie **Kairin,** das salzsaure Salz des **o-Oxy-n-methyltetrahydrochinolins** $C_9H_9(OH)N.CH_3$, F. 114°, und **Thallin,** das schwefelsaure Salz des **p-Methoxytetrahydrochinolins** $C_9H_9(OCH_3)NH$, F. 42°, Kp. 283°, als Fiebermittel empfohlen wurde.

**Tetrahydrotoluchinolin** $CH_3C_6H_3{:}[C_3H_7N]$, Kp. 257°, entsteht auch durch Kochen von Toluidin mit Trimethylenchlorobromid (B. **24**, 2061; **25**, 2805):

$$CH_3C_6H_4NH_2 + \begin{matrix} BrCH_2-CH_2 \\ ClCH_2 \end{matrix} \longrightarrow CH_3C_6H_3{<}^{CH_2-CH_2}_{NH-CH_2}$$

Nitrosoderivat, F. 51°; Benzoldiazo-verbindung, F. 99°.

**Tetrahydrochinaldin** $C_6H_4{<}^{CH_2-CH_2}_{NH-CHCH_3}$, Kp. 247°, entsteht auch bei der Reduction von o-Nitrophenaethylmethylketon $C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH_2CH_2COCH_3}$ (B. **14**, 890); durch Oxydation seines Benzoylderivates wird es zu Benzoylamidophenylacrylsäure gespalten. Das Tetrahydrochinaldin besitzt ein asymmetrisches C-Atom, und ist mittelst seines Bitartrats und Bromcamphersulfonats in 2 optisch active Componenten gespalten worden (B. **27**, 77; C. 1900 I, 202).

Ketoderivate des Tetrahydrochinolins sind die δ-Lactame von o-Amidophenylfettsäuren, wie **Hydrocarbostyril** oder o-Amidophenylpropionsäurelactam (S. 268). Das Hydrocarbostyril wird auch durch Beckmann'sche Umlagerung des α-Hydrindonoxims (S. 524), sowie aus seiner Carbonsäure, der **β-Hydrocarbostyrilcarbonsäure** $C_9H_{10}NO(COOH)$, F. 146° u. Z., erhalten, deren Ester bei der Reduction des Nitrobenzylmalonsäureesters entsteht (B. **29**, 665). **Oxyhydrocarbostyril** vgl. S. 324. Triketotetrahydrochinolin ist das **Chinisatin** oder o-Amidobenzoylglyoxylsäurelactam (S. 336).

**Tetrahydrochinolin-Bz-carbonsäuren** s. B. **35**, 2611.

Ein Abkömmling des Bz-Tetrahydrochinolins ist durch Kochen des Diketons, welches durch Condensation von Benzalacetophenon mit 2-Methylcyclohexanon entsteht, mit Hydroxylaminchlorhydrat erhalten worden (B. **35**, 3978):

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.CH(C_6H_5).CH_2 \\ CH_3CH.CH_2CO \qquad\qquad COC_6H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2.CH_2.C{=}C(C_6H_5).CH \\ CH_3CH.CH_2.C{=}N{-}{-}{-}{-}CC_6H_5. \end{matrix}$$

Hexa- und Dekahydrochinoline: Erhitzt man das Chinolin oder Tetrahydrochinolin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf höhere Temperatur, so nimmt auch der Benzolkern H-Atome auf und man erhält aus dem Reactionsproduct neben wenig **Hexahydrochinolin** $C_9H_{13}N$, Kp. 226⁰ (B. **27**, 1459), und anderen Producten hauptsächlich:

**Dekahydrochinolin** $C_9H_{18}N$, F. 48⁰, Kp. 204⁰, eine leicht flüchtige, stark alkalisch reagirende Substanz, welche betäubend, dem Coniin ähnlich riecht. Während das Tetrahydrochinolin im Verhalten den gemischten fettaromatischen Basen gleicht, zeigt das Dekahydrochinolin die Eigenschaften eines secundären Amins der Fettreihe; es ist das *Piperidin der Chinolingruppe*:

$$\text{Piperidin}\ \begin{array}{l}CH_2_CH_2_CH_2\\ \dot{C}H_2_NH-\dot{C}H_2\end{array}\qquad \begin{array}{l}CH_2_CH_2_CH_CH_2_CH_2\\ \dot{C}H_2_CH_2_\dot{C}H_NH-\dot{C}H_2\end{array}\ \text{Dekahydrochinolin.}$$

Durch Oxydation seines Benzoyl- und Urethanderivats erleidet das Dekahydrochinolin ganz ähnliche Spaltungen wie das Piperidin (S. 732): man erhält benzoylirte o-Amidohexahydrophenylpropionsäure und das Methylurethan der o-Amidohexahydrophenylessigsäure:

$$C_6H_{10}<\begin{array}{l}CH_2-\!\!-\!\!-CH_2\\ N(COC_6H_5).\dot{C}H_2\end{array} \rightarrow C_6H_{10}<\begin{array}{l}CH_2-CH_2COOH\\ NH(COC_6H_5)\end{array},\quad C_6H_{10}<\begin{array}{l}CH_2-\ \ -CH_2\\ N(CO_2CH_3).\dot{C}H_2\end{array} \rightarrow C_6H_{10}<\begin{array}{l}CH_2COOH\\ NH(CO_2CH_3)\end{array}$$

Die freie o-Amidohexamethylenpropionsäure anhydrisirt sich sehr leicht zu

**Dekahydrocarbostyril** $C_6H_{10}<\begin{array}{l}CH_2_CH_2\\ NH-\dot{C}O\end{array}$ (S. 390) (B. **27**, 1458).

Als Abkömmlinge von Hydrochinolinen sind die sog. **Julol-** und **Lilol-**derivate zu betrachten, welche sich von den hypothetischen Stammsubstanzen ableiten:

$$\text{Lilol}\ \begin{array}{l}CH-\!\!-\!\!-C_6H_3.CH\\ \ddot{C}H.CH_2.N-\ -\ddot{C}H\end{array}\ \text{und}\ \begin{array}{l}CH-\ -\ -C_6H_3_CH\\ \ddot{C}H.CH_2.N.CH_2.\ddot{C}H\end{array}\ \text{Julol.}$$

Lilol ist aufzufassen als eine Combination des Chinolinkerns mit dem Pyrrolkern oder des Pyridinkerns mit dem Indolkern, das Julol als eine Combination des Chinolinkerns mit dem Pyridinkern.

**Diketomethyllilolidin** $\begin{array}{l}CO-\!\!-\!\!-C_6H_3.CH_2\\ \dot{C}H_2.CO.\dot{N}\ -\dot{C}HCH_3\end{array}$ entsteht aus Malonsäureester mit Dihydromethylketol (S. **635**) und ist im Anschluss an letzteres bereits erwähnt worden.

**Ketomethyljulolin** $\begin{array}{l}CH_2-\!\!-C_6H_3.C(CH_3)\\ \dot{C}H_2.CH_2.\dot{N}.CO.\ddot{C}H\end{array}$, F. 130⁰, wird aus Tetrahydrochinolin mit Acetessigester gewonnen (B. **24**, 845).

**Julolidin** $\begin{array}{l}CH_2-\ -C_6H_3-CH_2\\ \dot{C}H_2.CH_2.\dot{N}.CH_2.\dot{C}H_2\end{array}$, F. 40⁰, wird durch Kochen von Tetrahydrochinolin mit 1 Mol. Trimethylenchlorobromid, oder Anilin mit 2 Mol. Trimethylenchlorobromid erhalten (B. **25**, 2801). Beide Julolderivate sind Basen, während das **Diketojulolidin** $\begin{array}{l}CO-\ -C_6H_3_CH_2\\ \dot{C}H_2.CO.\dot{N}.CH_2.\dot{C}H_2\end{array}$, aus Tetrahydrochinolin mit Malonsäureester, nur saure Eigenschaften besitzt.

Eine ähnliche Combination enthält auch das **Tetrahydrochinolin-α-propionsäurelactam** $\begin{array}{l}C_6H_4-\ -N-\ -CO\\ \dot{C}H_2\,CH_2.\dot{C}H_CH_2\end{array}>CH_2$, F. 116⁰; die Tetrahydrochinolinpropionsäure, bezw. das Lactam erhält man durch Reduction der Chinolyl-α-acrylsäure (S. 741) mit Na und Alkohol. Es ähnelt in vieler Beziehung dem *Strychnin*, (S. 780) (B. **33**, 218).

## III. Condensirte Chinoline.

Aehnlichen Condensationen, wie die Aniline in den Chinolinsynthesen, können auch die höheren aromatischen Amine, wie Naphtylamin, Anthramin, ferner die Amidochinoline, die Phenylendiamine u. a. unterzogen werden: Alle diese Amine geben mit Glycerin u. s. w. nach Skraup (S. 737) oder mit Aldehyden u. s. w. nach Döbner-Miller (S. 737) höher condensirte Basen, welche den Chinolinkern enthalten.

Dabei erfolgt der Anschluss der Pyridinringe im allgemeinen nur an je zwei solche Benzolkernglieder, welche nach den Forderungen der Kekulé-schen Formel durch doppelte Bindungen gebunden sind (B. **26**, R. 402; **27**, R. 631); es spricht dies gegen die verschiedenen centrischen und Diagonal-Formeln, die für Benzol- und Pyridinderivate aufgestellt wurden.

A. und B. Aus den beiden Naphtylaminen entstehen α- und β-Naphtochinolin I und II (Constitutionsbetrachtungen s. J. pr. Ch. [2] **57**, 85); aus Aminoanthracenen: Anthrachinoline III:

I. II. III.

C. und D. Aus m- und p-Phenylendiaminen, sowie aus m- und p-Amidochinolinen entstehen Phenanthroline (I) und Pseudophenanthroline (II); ein drittes isomeres Phenanthrolin (III) wird aus o-Amidochinolin gewonnen; zweckmässig könnte man die 3 Isomeren als m-, p- und o-Phenanthrolin unterscheiden; ein viertes Isomere: das Chino-γ-pyridin (IV), entsteht aus γ-Amidochinolinen;

I. II. III. IV.

Ueber ein fünftes Isomere, das Isochino-β-pyridin, s. S. 752.

In ihrem Verhalten gleichen alle diese Basen den Chinolinen.

A. **α-Naphtochinolin** $C_{13}H_9N$, F. 52°, Kp. 338°, **β-Naphtochinolin**, F. 93°; letzteres bildet sich auch aus den in α-Stellung durch Br oder $NO_2$ substituirten β-Naphtylaminen unter Abspaltung der Substituenten. Durch

$MnO_4K$ geben die Naphtochinoline 2 Phenylpyridindicarbonsäuren (vgl. S. **718**). Abkömmlinge s. J. pr. Ch. [2] **57**, 49. Aus dem Monamid der *β*-Phenylpyridindicarbonsäure entsteht mit Bromlauge **Oxyisochino-β-pyridin**:

$$\begin{matrix} CH{:}CH.C.CO_2H & NH_2CO.C.N{:}CH \\ \dot{C}H{:}CH.\ddot{C} & ——\ddot{C}.CH{:}\dot{C}H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH{:}CH.C.C(OH){:}N.C\,.\,N{:}CH \\ \dot{C}H{:}CH.\ddot{C} & ——\ddot{C}.CH{:}\dot{C}H \end{matrix},$$

welches durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor das **Isochinopyridin** $C_{12}H_8N_2$, F. 114⁰, Kp. über 360⁰, bildet (B. **35**, 296).

Bemerkenswerth sind die Hydrirungsproducte der Naphtochinoline: Durch Reduction mit Sn und Salzsäure wird wie beim Chinolin zunächst der Pyridinkern hydrirt:

**Tetrahydro-α-naphtochinolin** $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ NH-\dot{C}H_2\end{matrix}$, F. 46⁰, und die β-Verbindung, F. 63⁰, zeigen das Verhalten von *alkylirten α-* und *β-Naphtylaminen*. Durch Reduction mit Na und kochendem Amylalkohol entstehen **ar-Octohydro-(α)-naphtochinolin** $\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \dot{C}H_2-CH_2\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ NH-\dot{C}H_2\end{matrix}$, F. 48⁰, $Kp._{37}$ 216⁰, und die *β*-Verbindung, F. 60⁰, Kp. 325⁰, in welchen ausser dem Pyridinkern noch der äussere Benzolkern H-Atome aufgenommen hat, wodurch sie den Character von *aromatischen Aminen des Benzols*, alkylirten Anilinen, erhalten. Aus dem *β*-Naphtochinolin entsteht daneben ein isomeres **ac-Octohydro-(β-)naphtochinolin** $\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH-CH_2-CH_2\\ \dot{C}_6H_4———\dot{C}H-NH-\dot{C}H_2\end{matrix}$, F. 91⁰, Kp. 321⁰, in welchem der mittlere Benzolkern hydrirt ist, das daher dem Dekahydrochinolin (S. **750**) entspricht und Eigenschaften eines Piperidins besitzt.

B. **Anthrachinolin** $C_{17}H_{11}N$, F. 170⁰, Kp. 446⁰, seine Lösungen zeigen intensiv blaue Fluorescenz. Durch Oxydation mit $CrO_3$ entsteht aus ihm ein dem Anthrachinon entsprechendes **Anthrachinonchinolin**, dessen Dioxyverbindung das sog. Alizarinblau darstellt.

**Alizarinblau, Dioxyanthrachinonchinolin**

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C_6(OH)_2<\begin{matrix}CH{=}CH\\ |\\ N{=}CH\end{matrix}$$, F. 270⁰, metallglänzende, blauviolette Nadeln,

entsteht aus m-Nitro- oder Amidoalizarin mit Glycerin und $SO_4H_2$ (B. **18**, 445; **29**, 708) (vgl. S. 737). Es verbindet sich mit Säuren und Basen zu Salzen. Im Handel kommt es in Form einer violetten Paste vor und wird zum Färben ähnlich wie Alizarin verwendet. Da es durch Reductionsmittel (Zinkstaub, Traubenzucker) entfärbt und durch Oxydation an der Luft regenerirt wird, eignet es sich auch zur *Küpenfärbung* (S. 642). Durch Einwirkung von $SO_4H_2$ werden noch mehrere Hydroxylgruppen in das Alizarinblau eingeführt; es entstehen Alizarinblaugrün, Alizaringrün, Alizarinindigoblau, welche Gemenge von Sulfosäuren der Tri-, Tetra- und Pentaoxyanthrachinonchinolinen darstellen (B. **26**, R. 711).

Im Anschluss an das Anthrachinolin möge das **Fluorenchinolin** $CH_2<\begin{matrix}C_6H_2[C_3H_3N]\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}$, F. 133⁰, erwähnt werden, welches aus 2-Aminofluoren (S. 564) durch Skraup'sche Chinolinsynthese entsteht (B. **35**, 3275).

C. m-**Phenanthrolin** $C_{12}H_8N_2(+2H_2O)$, F. (65⁰) 78⁰, aus m-Diamidobenzol oder 2-Amidochinolin (B. **16**, 2519; **23**, 1016). p-**Phenanthrolin**, **Pseudophenanthrolin**, F. 173⁰, aus p-Diamidobenzol oder aus Amidoazobenzol mit Glycerin und Schwefelsäure, geben bei der Oxydation mit $MnO_4K$: α,β- und

$\beta,\beta$-Dipyridyldicarbonsäure (S. 720) (B. **28**, 2623). **Phenyl-m- und p-phenanthrolincarbonsäure**, aus m- und p-Amidochinolin mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure s. B. **33**, 2918, 2928.

**α-Methyl-o-phenanthrolin** $C_{12}H_7(CH_3)N_2(+2H_2O)$, F. (53°) 76°, aus 1-Amidochinaldin (B. **22**, 253).

D. **α-Methyl-chino-γ-pyridin** $C_{12}H_7(CH_3)N_2$, F. 206°, Kp. 360°, aus γ-Amidochinaldin, Glycerin, $SO_4H_2$ und Nitrobenzol (B. **27**, R. 632; vergl. B. **35**, 296)

## IV. Isochinolingruppe.

Während das Chinolin oder Benzopyridin sich vom Pyridin durch Anlagerung des Benzolkerns an die in α,β-Stellung befindlichen C-Atome ableitet, wird die Formel des isomeren Isochinolins oder Isobenzopyridins gebildet, indem der Benzolkern an die β,γ-C-Atome des Pyridins sich anschliesst; das *Stickstoff*glied ist also im Isochinolinring vom Benzolkern durch eine Methingruppe getrennt:




Diese Constitution ergibt sich aus der Oxydation des Isochinolins zu β,γ-Pyridindicarbonsäure, sowie aus seinen synthetischen Bildungsweisen.

In seinem Verhalten ist das Isochinolin dem Chinolin ähnlich. Es findet sich neben dem Chinolin im Steinkohlentheer (Hoogewerff und van Dorpp 1885) und ist die Muttersubstanz einer Reihe wichtiger, in die Klasse der Opiumbasen gehöriger Alkaloïde, wie *Papaverin*, *Narcotin*, *Hydrastin* u. a. m. (S. 784).

### Synthetische Bildungsweisen von Isochinolinderivaten:

1. Durch Ringschluss aus Benzolderivaten der Constitution $C_6H_5_C_N_C_CO$ oder $C_6H_5_C_C_N_CO$ werden Isochinoline gebildet. Z. B. entsteht aus Benzylidenamidoacetal oder Benzylamidoacetaldehyd durch Erwärmen mit $SO_4H_2$ *Isochinolin* (B. **27**, R. 628; **28**, 764):

Benzyliden-amidoacetal $\begin{matrix}(RO)_2CH_CH_2 \\ | \\ C_6H_5_CH{=}N\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}CH{=}CH \\ | \\ CH{=}N\end{matrix}$ Isochinolin.

Aus Acetphenaethylamid $C_6H_5.CH_2.CH_2.NHCOCH_3$ entsteht *α-Methyldihydroisochinolin* (B. **26**, 1904); aus *Hippuramid* $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CONH_2$ mit $PCl_5$ *Trichlorisochinolin* ähnlich wie aus Malonanilsäure $C_6H_5NH.CO.CH_2.COOH$ Trichlorchinolin entsteht (S. 743). Merkwürdig ist die Bildung von Isochinolin aus Zimmtaldoxim und aus Benzylidenacetoxim durch Erhitzen mit $P_2O_5$ (B. **27**, 2795; **28**, 818); man wird hierbei der Beckmann'schen Umlagerung ähnliche Atomverschiebungen annehmen müssen:

$C_6H_5CH{:}CH.CH{:}N.OH \longrightarrow [C_6H_5.CH{:}CH.NH.COH] \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ | \\ CH=N\end{matrix}\right.$.

2. In den Lactonen der Formel $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CR=CR_1\\ CO\text{—}O\end{matrix}\right.$, den sog. Isocumarinen (S. 706), lässt sich das Brückensauerstoffatom mittelst kaltem, wässerigem Ammoniak leicht gegen die NH-Gruppe austauschen unter Bildung von Isochinolonen oder Isocarbostyrilen, welche durch aufeinanderfolgende Behandlung mit $PCl_5$ und HJ + Phosphor oder mit Zinkstaub in Isochinoline übergeführt werden. Durch gleiche Behandlung kann man auch Homophtalimid und die homologen Homophtalimide (S. 311) in Isochinoline umwandeln (B. **21**, 2299; **25**, 1138, 1493, 3563; **26**, 1842):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\text{—}CO\\ |\\ CO\text{—}NH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CCl\\ |\\ CCl=N\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ |\\ CH=N\end{matrix}\right. \xleftarrow{Zn} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ |\\ CO\text{—}NH\end{matrix}\right.$$

Homophtalimid α,β-Dichlorisochinolin Isochinolin Isocarbostyril.

**Isochinolin** $C_9H_7N$, F. 23°, Kp. 240,5°, ist dem Chinolin sehr ähnlich; man gewinnt es aus dem Rohchinolin des Steinkohlentheers durch fractionirte Krystallisation der schwefelsauren Salze (B. **18**, R. 384). Es entsteht ausser nach den oben angegebenen Methoden auch durch Destillation von Benzylidenaethylamin $C_6H_5CH{:}N.CH_2.CH_3$ durch rotglühende Röhren (B. **25**, 734). Bei der Oxydation des Isochinolins mit $MnO_4K$ entstehen nebeneinander: *Phtalsäure* durch Zerstörung des Pyridinkerns, und *Cinchomeronsäure* (β,γ-Pyridincarbonsäure) durch Zerstörung des Benzolkerns. Aus den Halogenalkyladditionsproducten des Isochinolins entstehen alkylirte Phtalsäureimide $C_6H_4(CO)_2NR$ (B. **21**, R. 786).

Jodmethylat $C_9H_7N.JCH_3$, F. 159°, wird durch Ferricyankalium und Natronlauge analog den Chinolinium- und den Pyridiniumjodiden (S. 739) in n-Methylisochinolon übergeführt (B. **26**, R. 270); Isochinolinbetaïn s. C. **1902** II, 1326. Durch Nitriren von Isochinolin entsteht ein Bz-**Nitroisochinolin**, F. 110° (B. **29**, R. 792). 2,3-**Methylendioxyisochinolin** $(CH_2O_2)C_6H_2(C_3H_3N)$, F. 124°, aus Piperonalacetalamin gibt bei der Reduction das Tetrahydro-2,3-methylendioxyisochinolin oder Hydrohydrastinin (S. 786; A. **286**, 1).

Bz-1- und 3-**Methylisochinolin**, Kp. 258° und F. 83°, Kp. 264°, entstehen aus o- und p-Methylbenzylidenamidoacetal (C. 1897 I, 865).

**α-Methylisochinolin** $C_9H_6(CH_3)N$, Kp. 248°, *Sulfat*, F. 247°, entsteht aus Acetophenonamidoacetal durch $SO_4H_2$ (B. **27**, R. 628) und ist wahrscheinlich identisch mit dem aus *Papaverolin* (S. 784) gewonnenen Methylisochinolin (B. **28**, R. 653). **β-Methylisochinolin**, F. 68°, Kp. 246°, entsteht aus Methylisocarbostyril (B. **25**, 3563) durch Zinkstaubdestillation (s. o.). **γ-Methylisochinolin**, Kp. 256°, aus Dimethylhomophtalimid durch Destillation mit Zinkstaub (B. **21**, 2300). **β-Aethylisochinolin** $C_9(C_2H_5)H_6N$, Kp. 256°, und **β-Phenylisochinolin**

$C_9(C_6H_5)H_6N$, F. 104⁰, entstehen aus Aethyl- und Phenylisocarbostyril (s. o.) (B. **25**, 3573; **27**, 2237); *α*-**Phenylisochinolin**, F. 88⁰, aus Benzophenonimidoacetal $(C_6H_5)_2C:NCH_2CH(OC_2H_5)_2$ (C. 1897 I, 865).

γ-**Benzylisochinolin** $(C_9H_6N)CH_2C_6H_5$, F. 118⁰, $Kp._{23}$ 238⁰, entsteht neben wenig β-**Benzylisochinolin**, F. 104⁰, $Kp._{23}$ 311⁰, durch Erhitzen von Tetrahydroisochinolin (S. **757**) mit Benzaldehyd; γ-Benzylchinolin liefert bei der Oxydation Pyridin-2,3,4-tricarbonsäure. Das *α*-**Benzylisochinolin**, F. **55**⁰, $Kp._{23}$ 228⁰, aus Isochinolin und Benzylalkohol durch Erhitzen gewonnen, wird zu Pyridin-1,2,3-tricarbonsäure oxydirt; es ist der Stammkörper verschiedener Alkaloïde, vgl. Papaverin, Laudanosin u. a. m. (S. 784) (B. **33**, 1719; A. **326**, 261; **328**, 326).

**Chinolinroth**, welches durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemenge von Isochinolin und Chinaldin (S. **740**) gewonnen wird, hat wahrscheinlich eine dem Malachitgrün (S. **473**) ähnliche Constitution (B. **20**, **4**). Es ist ein schön rother Farbstoff und besitzt die Eigenschaft, photographische Platten orthochromatisch zu machen.

Im Pyridinkern halogensubstituirte Isochinoline bilden sich aus den Isocarbostyrilen (S. 756) und Homophtalimiden (S. 311) mit $PCl_5$. Chloratome in α-Stellung haben die gleiche Reactionsfähigkeit wie Chloratome in *α*- oder γ-Stellung des Chinolins (S. 742).

α-**Chlorisochinolin** $C_9H_6ClN$, F. 38⁰, Kp. 275⁰, aus Isocarbostyril mit $POCl_3$ (B. **33**, 985). β-**Chlorisochinolin**, F. 48⁰, Kp. 281⁰, entsteht durch partielle Reduction von *α*,*β*-**Dichlorisochinolin** $C_9H_5Cl_2N$, F. 122⁰, Kp. **306**⁰, welches aus Homophtalimid mit $POCl_3$ gebildet wird (B. **19**, 2355). *α*,*γ*-**Dichlorisochinolin**, F. 89⁰, aus Oxyisocarbostyril mit $POCl_3$ (S. 756), neben α-**Chlor**-γ-**oxyisochinolin**, F. 196⁰ (B. **33**, 986). *α*-**Chlor**-*β*-**methyl**- und *α*-**Chlor**-*β*-**phenylisochinolin**, F. 36⁰ und 77⁰, aus den entsprechenden Isocarbostyrilen; letzteres gibt mit Anilin:

*α*-**Anilido**-*β*-**phenylisochinolin** $C_9H_5(NHC_6H_5)N$, F. 126⁰ (B. **25**, 2709).

Oxyisochinoline, Isocarbostyrile sind mit den Carbostyrilen (S. **745**) metamer. Sie entstehen aus Isocumarinen mit $NH_3$ (S. **754**). Eine weitere allgemeine Bildungsweise von Isocarbostyrilen besteht in der Umwandlung der Einwirkungsproducte von Carbonsäureanhydriden auf o-Cyanbenzylcyanid (vgl. S. 368) durch Alkalien:

$$C_6H_4{<}{CH_2(CN) \atop CN} \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} C_6H_4{<}{C(CN){=}CCH_3 \atop CN\qquad OCOCH_3} \longrightarrow C_6H_4{<}{C(CN){=}CCH_3 \atop CO{-\!\!-}NH}$$

o-Cyanbenzylcyanid — ψ-Diacetyl-o-cyanbenzylcyanid — γ-Cyan-β-methylisocarbostyril.

Die auf diesem Wege entstehenden Alkylcyanisocarbostyrile spalten leicht durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure die Cyangruppe ab und geben β-alkylirte Isocarbostyrile (B. **27**, 827, 2232; **29**, 2543).

Zur Darstellung von *α*,*γ*-Dioxyisochinolinen oder *γ*-Oxyisocarbostyrilen bietet sich eine Methode in der Umlagerung von n-Phtalylimidofettsäureestern mittelst Natriumalkoholat (B. **33**, 980):

$$C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}NCH_2CO_2R \rightarrow C_6H_4{<}{CO{-\!\!-}NH \atop C(OH){:}\dot{C}CO_2R};\ \rightarrow C_6H_4{<}{CO{-\!\!-}NH \atop C(OH){:}\dot{C}H};$$

die entstehenden Oxyisocarbostyrilcarbonsäureester sind leicht in die Oxyisocarbostyrile überführbar, die durch Reduction zunächst Isocarbostyrile liefern.

Wie von den Carbostyrilen, so leiten sich auch von Isocarbostyrilen Alkylaether der Hydroxyl- und der Ketoform ab; die letzteren werden aus den Isocarbostyrilen mit Jodalkylen oder aus den Isochinolinjodalkylaten mit Natronlauge und Ferricyankali, die ersteren meist aus den α-Chlorisochinolinen mit Natriumalkoholaten gewonnen.

**Isocarbostyril**, *α-Isochinolon* $C_9H_7ON$ (S. 368) entsteht aus Isocumarin mit $NH_3$ und aus **Isocarbostyrilcarbonsäure** $C_9H_6ON.COOH$, dem Einwirkungsproduct von $NH_3$ auf Isocumarincarbonsäure (S. 374) durch $CO_2$-Abspaltung. **α-Methoxyisochinolin** $C_6H_4<\begin{matrix}CH=\!=\!=CH\\C(OCH_3)=\dot{N}\end{matrix}$, Kp. 240⁰, bildet sich aus dem Ag-Salz des Isocarbostyrils mit Jodmethyl; das isomere n-**Methyl-α-isochinolin** $C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH\\CO-\dot{N}(CH_3)\end{matrix}$, F. 54⁰ (40⁰: B. **26**, R. 270; **27**, 205), aus Isocarbostyril mit Jodmethyl und Alkali (B. **26**, R. 236) oder aus Methylisochinoliniumjodid mit alkal. Ferricyankalium (S. 754); weitere n-Alkylisochinolone werden durch Einwirkung primärer Amine auf Isocumarin (B. **27**, 198) oder dessen Carbonsäure erhalten. β-**Methylisocarbostyril** $C_9(CH_3)H_6ON$, F. 211⁰; β-**Aethylisocarbostyril**, F. 141⁰; β-**Isopropylisocarbostyril**, F. 221⁰ (B. **29**, 2393); β-**Phenylisocarbostyril**, *Isobenzalphtalimidin*, F. 197⁰, entsteht auch aus Isobenzalphtalid (S. 503) mit $NH_3$ (B. **18**, 2448; **27**, 2237).

Ein **Bz-2,3,4-Trioxy-γ-methylisocarbostyril** $C_6H(OH)_3{:}[C_3H_2(CH_3)ON]$ entsteht aus dem entsprechenden Isocumarinderivat, welches sich aus Gallacetol $C_6H_2(OH)_3.CO.O.CH_2COCH_3$ mit conc. $SO_4H_2$ bildet (B. **26**, 419).

**γ-Oxyisocarbostyril** $C_9H_7O_2N$ ist isomer mit Homophtalimid; es entsteht beim Verseifen von **γ-Oxyisocarbostyril-β-carbonsäureester** $C_9H_6O_2N(CO_2C_2H_5)$, F. 222⁰, dem Umlagerungsproducte des Phtalylglycinesters $C_6H_4(CO)_2NCH_2CO_2C_2H_5$ (s. S. 755). Das Oxyisocarbostyril gibt durch Reduction mit HJ-Säure Isocarbostyril, durch Oxydation wird es ähnlich leicht wie Indoxyl in Indigo (S. 639) in ein Ringhomologes des Indigo, den sog. **Carbindigo**, ein zinnoberrothes Pulver, übergeführt; wie Indigo zu Isatin, so wird der Carbindigo durch rauch. Salpetersäure zu Phtalonimid oxydirt, das auch aus Oxyisocarbostyril direct durch Oxydation mit rauch. Salpetersäure entsteht:

$$2C_6H_4<\begin{matrix}C(OH){:}CH\\CO-\!-\dot{N}H\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO.C=\!=\!=C.CO\\CO.\dot{N}HH\dot{N}.CO\end{matrix}>C_6H_4 \rightarrow 2C_6H_4<\begin{matrix}CO.CO\\CO.\dot{N}H\end{matrix};$$

mit Natriummethylat und Jodmethyl gibt Oxyisocarbostyril: 4-**Methoxyisocarbostyril**, F. 171⁰; mit Benzaldehyd und mit Phtalsäureanhydrid condensirt es sich unter Wasseraustritt, mit Phtalonimid (s. oben) gibt es Carbindigo (B. **35**, 2421).

β-**Methyl-**, β-**Aethyl-** und β-**Phenyl-γ-oxyisocarbostyril** werden aus Phtalimidopropionsäureester, -buttersäureester und -phenylessigester durch Umlagerung und Spaltung (s. S. 755) gewonnen (B. **37**, 1685, 1971).

**Hydroisochinoline.** 1. Dihydroïsochinoline: **α-Methyldihydroisochinolin** $C_9H_8(CH_3)N$, Kp. 237—241⁰, und **α-Phenyldihydroisochinolin** $C_9H_8(C_6H_5)N$, F. 195⁰, entstehen aus Phenaethylacetamid und Phenaethylbenzamid $C_6H_5CH_2CH_2.NHCO.C_6H_5$ mit $P_2O_5$ oder $ZnCl_2$.

Ketodihydroïsochinoline sind die Isocarbostyrile.

2. Tetrahydroïsochinoline: Bei der Reduction des Isochinolins mit Sn und Salzsäure oder besser Na und Alkohol entsteht unter Hydrirung des Pyridinkerns: Tetrahydroïsochinolin, welches das Verhalten von alkylirten Benzylaminen zeigt, während das Tetrahydrochinolin die Eigenschaften eines alkylirten Anilins besitzt:

Tetrahydro-chinolin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\NH-\dot{C}H_2\end{matrix}$ $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-\dot{N}H\end{matrix}$ Tetrahydro-isochinolin.

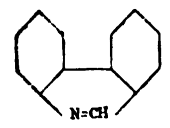
**Tetrahydroïsochinolin** $C_9H_{11}N$, Kp. 233⁰, ist eine starke Base, die aus der Luft $CO_2$ absorbirt; es reducirt beim Erwärmen ammoniak. Silberlösung. Durch $H_2O_2$ wird es ähnlich dem Piperidin (S. 732) zu einem Aminoaldehyd $CHOCH_2.C_6H_4.CH_2NH_2$ (?) (B. **30**, 2189; vgl. **31**, 2689) oxydirt. Nitrosoverbindung, F. 33⁰. Das Jodmethylat des n-**Methyltetrahydroïsochinolins** $C_9H_{10}N(CH_3)_2J$, F. 189⁰, bildet sich aus Jodmethyl und Tetrahydroïsochinolin; das n-Methyltetrahydroisochinolin, Kp. 212⁰, selber stellt man am besten durch Reduction des Isochinolinjodmethylates mit Cu und Salzsäure dar; durch Chromsäure wird es zu Phtalonmethylimid oxydirt (B. **37**, 1943). **n-Benzoyltetrahydroisochinolin**, $Kp._{50}$ 245⁰ bis 250⁰, gibt durch Oxydation mit $MnO_4K$ ω-Benzoylamidoaethyl-o-benzoësäure $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\COOH\ \ \dot{N}HCOC_6H_5\end{matrix}$ (vgl. S. 732). Letzteres anhydrisirt sich leicht zum Benzoylderivat des **Hydroisocarbostyril**, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CO-\dot{N}H\end{matrix}$, F. 71⁰ (B. **26**, 1220).

Diketotetrahydroisochinoline sind die Homophtalimide, Triketoderivate die Phtalonimide.

Zu den Abkömmlingen des Tetrahydroisochinolins gehören auch die später abzuhandelnden Alkaloïde: *Berberin*, *Hydrastin*, *Narcotin* (S. 784).

## V. Phenanthridin.

Als ein Benzoderivat sowohl des Chinolins als des Isochinolins kann man das Phenanthridin betrachten, welches sich auch aus dem Phenanthren (S. 558) durch Ersatz einer mittelständigen Methingruppe durch N ableiten lässt:




Phenanthridin ist isomer mit den Naphtochinolinen (S. 751).

Phenanthridine entstehen aus den Acidylderivaten des o-Amidodiphenyls durch Erhitzen (B. **29**, 1182):

$$\begin{matrix}C_6H_5\ \ OCH\\ \dot{C}_6H_4-\dot{N}H\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_4-CH\\ \dot{C}_6H_4-\ddot{N}\end{matrix};\quad \begin{matrix}C_6H_5\ \ OCCH_3\\ \dot{C}_6H_4-\dot{N}H\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_4-CCH_3\\ \dot{C}_6H_4-\ddot{N}\end{matrix}.$$

**Phenanthridin** $C_{13}H_9N$, F. 104⁰, Kp. über 360⁰, entsteht auch auf pyrogenem Wege aus Benzylidenanilin:

$$C_6H_5CH{=}NC_6H_5 \xrightarrow{-2H} \overline{C_6H_4CH{=}NC_6H_4};$$

ferner aus Phenantridon durch Destillation mit Zinkstaub. Durch Oxydation mit Chlorkalk und Cobaltnitrat wird es wieder in Phenantridon (B. **26**, 1964), durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in **Dihydrophenanthridin** $\overline{C_6H_4CH_2-NHC_6H_4}$, F. 90⁰, übergeführt (A. **266**, 142).

ms.-**Methyl-**, **Aethyl-** und **Phenylphenanthridin**, F. 85⁰, 55⁰ und 109⁰ (B. **29**, 1184).

**Phenanthridon** $C_6H_4CO_NHC_6H_4$, F. 293⁰, entsteht aus Diphenaminsäure durch Behandeln mit Brom und Alkali:

$$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{}{CONH_2}\!\!-\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{}{COOH}C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{}{NH_2}\!\!-\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{}{COOH}C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{}{NH-CO}C_6H_4$$

sowie durch Umlagerung von o-Amidodiphenylenketon (S. 566) beim Schmelzen mit Kali, durch Umlagerung des Diphenylenketonoxims mittelst Chlorzink und schliesslich aus o-Diphenylurethan $C_6H_5C_6H_4NHCO_2C_2H_5$ durch Erhitzen mit Chlorzink (B. **26**, R. 712; **28**, R. 455; **29**, 230, 1188). Mit $PCl_5$ bildet Phenanthridon: Chlorphenanthridin $C_6H_4CCl{=}NC_6H_4$, F. 116⁰. n-**Methylphenanthridon** $C_{13}H_8ONCH_3$, F. 108⁰, entsteht auch aus Methylphenanthridiniumjodid $C_{13}H_9N.JCH_3$ mit Natronlauge neben dem dampfflüchtigen n-Methyldihydrophenanthridin $C_{13}H_{20}NCH_3$ (B. **35**, 2534; vgl. die Analogie mit den Pyridinium- und Chinoliniumverbindungen (S. 716 und 739).

**VI. Naphtyridin, Naphtinolin.** Durch den Zusammentritt zweier Pyridinkerne oder zweier Chinolinkerne in naphtalinähnlicher Weise entstehen die hypothetischen Grundkörper:

Naphtyridin [Strukturformel mit N N] und [Strukturformel mit N N] Naphtinolin

Das Naphtyridin ist metamer mit dem hypothetischen Grundkörper der Copyrine (S. 728).

Von dem Naphtyridin und Naphtinolin sind bisher nur folgende Hydroderivate dargestellt worden:

**Octohydronaphtyridin** $C_8H_{14}N_2$, Platindoppelsalz, F. 227⁰, entsteht aus $\gamma,\gamma$-Diamidodipropylessigsäure (B. **26**, 2137):

$$\begin{array}{lll} CH_2-CH_2-CH_2-CH-CH_2-CH_2-CH_2 & & CH_2-CH_2-CH_2-CH-CH_2-CH_2-CH_2 \\ NH_2 \qquad O:C.OH \qquad NH_2 & \longrightarrow & N{=\!=\!=\!=}C{-\!-\!-\!-}NH \end{array}$$

**Tetrahydronaphtinolin** $C_{16}H_{14}N_2$, F. 212⁰, entsteht durch Reduction von $o_2$-Dinitrodibenzylessigsäure $\begin{array}{ccc} C_6H_4-CH_2-CH-CH_2-C_6H_4 \\ NO_2 \qquad OCOH \qquad NO_2 \end{array}$ (S. 510), in ähnlicher Reaction, wie das Naphtyridinderivat; durch Oxydation mit Quecksilberacetat geht es leicht in Dihydronaphtinolin $C_{16}H_{12}N_2$, F. 201⁰, dessen Salze stark grüne Fluorescenz zeigen, durch Reduction mit Natriumamalgam und Eisessig in Hexahydronaphtinolin $C_{16}H_{16}N_2(+1^1/_2H_2O)$, F. 128⁰, über (B. **27**, 2244).

## VII. Acridingruppe.

Das Acridin stellt ein Anthracen dar, dessen eine mittlere CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist:

```
            8         ms          1
        CH         CH         CH
7 CH//     \C//        \C//      \\CH 2
  |          ||    ¦     ||         |
6 CH\\      /C\    ¦    /C\       //CH 3
       CH        N          CH
       5                    4
```

Seine Beziehungen zum Chinolin und Pyridin ergeben sich aus der Oxydation zu Chinolindicarbonsäure und Pyridintetracarbonsäure (S. 747, 729).

Acridin findet sich im Rohanthracen des Steinkohlentheers, verschiedene seiner Abkömmlinge sind als Farbstoffe technisch wichtig. Synthetisch entstehen Acridine:

1. Aus Diphenylamin mit Carbonsäuren oder Acidyldiphenylaminen beim Erhitzen mit $ZnCl_2$, ähnlich wie die Phenanthridine aus Acidyl-o-amidodiphenylen (S. 758) (Bernthsen, A. **224**, 1):

$$C_6H_5\diagdown \overset{CHO}{\underset{N}{|}} \diagup C_6H_5 \longrightarrow C_6H_4 \overset{\diagup CH \diagdown}{\underset{\diagdown N \diagup}{|}} C_6H_4$$

Formyldiphenylamin Acridin.

Diese Reaction gilt als Beweis für die Parabindung im Acridin. Mit den homologen Fettsäuren, aromatischen Säuren, auch Dicarbonsäuren und Diphenylamin entstehen Meso-(ms-)Derivate des Acridins (B. **18**, 690; **25**, R. 940), wie ms-Methyl-, ms-Phenyl-acridin, ms-Acridylbenzoësäure u. a. Wie Diphenylamin reagieren auch substituirte Diphenylamine (B. **24**, 2039), Ditolylamin, Phenylnaphtylamin u. ä. K.

2. Verschiedene Acridinderivate sind aus o-Amidoderivaten des Di- und Triphenylmethans erhalten worden (B. **26**, 3085):

$$CH_2<\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_5\end{matrix} \rightarrow CH\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown\\ \hline \diagdown C_6H_4 \diagup\end{matrix}N,\quad C_6H_5CH\begin{matrix}\diagup C_7H_6(NH_2)_2\\ \diagdown C_7H_6(NH_2)_2\end{matrix} \rightarrow C_6H_5C\begin{matrix}\diagup C_7H_5(NH_2) \diagdown\\ \hline \diagdown C_7H_5(NH_2) \diagup\end{matrix}N;$$

ähnlich entstehen Naphtacridine durch Condensation von Aldehyden mit Anilinen und Naphtolen, sowie von o-Amidobenzylalkohol mit Naphtolen (B. **35**, 2670; **36**, 1027).

3. Naphtacridine werden auch aus o-Tolylnaphtylaminen durch Oxydation mit Schwefel oder PbO gewonnen (B. **37**, 2923; vgl. C. **1902** I, **1032**).

$$NH<\begin{matrix}C_6H_4.CH_3\\C_{10}H_7\end{matrix} \longrightarrow N\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown\\ \hline \diagdown C_{10}H_6 \diagup\end{matrix}CH.$$

4. Acridone (S. 761) entstehen, ähnlich wie Anthrachinon aus Benzoylbenzoësäure (S. 569), aus Arylanthranilsäuren (B. **26**, R. 712; **27**, R. 642):

$$C_6H_5\diagdown\begin{matrix}HOCO\\NH\end{matrix}>C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4$$

Phenylanthranilsäure Acridon

oder aber durch Einwirkung von Phenolen (Naphtolen u. s. w.) auf Acetanthranilsäure (B. **25**, 1983, 2740).

Die Acridine sind sehr beständige Körper, sie sind schwächere Basen als die Pyridine und Chinoline. Mit Jodalkyl addiren sie sich zu Alkylacridiniumjodiden, welche sich ähnlich verhalten wie die Pyridinium- und Chinoliniumjodide (S. 716, 739), z. B. durch alkalisches Ferridcyankalium in n-Alkylacridone umgewandelt werden. Durch Reduction bilden die Acridine: Dihydroacridine, die sehr leicht wieder in die Acridine zurückgehen.

**Acridin** $C_{13}H_9N$, F. 110°, sublimirt schon bei 100°, seine Lösungen fluoresciren blau; es ist isomer mit Phenanthridin und den Naphtochinolinen. Ausser nach den allgemeinen Reactionen entsteht es auch durch Erhitzen von Diphenylamin mit Chloroform und $ZnCl_2$ auf 200° (B. **17**, 101), aus Acridon durch Destillation mit Zinkstaub (B. **26**, R. 714) u. a. Durch Oxydation mit $MnO_4K$ wird es in *Acridinsäure* oder Chinolin-α,β-dicarbonsäure übergeführt, woraus für Chinolin und Pyridin die Diagonalformel (S. 711, 736) gefolgert wurde (Riedel, B. **16**, 1612). Durch Oxydation der Acridiniumverbindungen (s. u.) wird der heterocyclische Kern gespalten unter Bildung von Abkömmlingen der Phenylaminobenzoësäure $C_6H_5.NH.C_6H_4.COOH$.

**Pheno-1,2-naphtacridin** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH[\alpha]\\ \dot{N}\ \ [\beta]\end{matrix}\right\}C_{10}H_6$, F. 131°, aus Formaldehyd, Anilin und β-Naphtol oder aus o-Aminobenzylalkohol mit β-Naphtol (B. **35**, 2670). **Pheno-2,1-naphtacridin** $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH[\beta]\\ \dot{N}\ \ [\alpha]\end{matrix}\right\}C_{10}H_6$, F. 108°, durch Oxydation von o-Tolyl-α-naphtylamin mit PbO (B. **37**, 2922).

1,2-2'1'-**Dinaphtacridin**, F. 228°, und 1,2-1',2'-**Dinaphtacridin**, F. 216°, werden synthetisch aus Trioxymethylen- und β-Naphtol mit α- bez. β-Naphtylamin gewonnen (B. **36**, 1027; vgl. auch B. **35**, 4164). Ein drittes Isomere, das 1,2-2',3'-**Dinaphtacridin**, F. 203°, ist durch Zinkstaubdestillation aus dem entsprechenden Dinaphtacridon dargestellt worden (B. **34**, 4146).

ms-**Methylacridin** $C_{13}H_8(CH_3)N$, F. 114°, aus Acetyldiphenylamin bildet ähnlich, dem Chinaldin (S. 740) und Picolin (S. 718) mit Chloral eine Verbindung: $C_{13}H_8NCH_2CH(OH)CCl_3$, welche mit Alkalien ms-Acridylacrylsäure $C_{13}H_8NCH{:}CHCOOH$ liefert; letztere wird durch $MnO_4K$ zu Acridylaldehyd $C_{13}H_8NCHO$ und dieser weiter zu ms-Acridylcarbonsäure $C_{13}H_8NCOOH$ oxydirt (B. **20**, 1541). ms-**Benzylacridin** $C_{13}H_8(CH_2C_6H_5)N$, F. 173°, aus Diphenylamin mit Phenylessigsäure und $ZnCl_2$ bei 200° (B. **37**, 1565).

ms-**Phenylacridin** $C_{13}H_8(C_6H_5)N$, F. 181°, aus Diphenylamin und Benzoësäure, krystallisirt aus Benzol mit Krystallbenzol. ms-**Acridinbenzoësäure** $N(C_6H_4)_2CC_6H_4COOH$, F. 347°, entsteht aus Diphenylamin und Phtalsäure; durch Erhitzen mit Jodmethyl wird sie in das HJ-Salz ihres Methylesters, F. 173°, übergeführt (B. **37**, 1007); ihr Chlorid wird durch $Al_2Cl_6$ zu einem *Anthrachinonderivat* condensirt (C. 1902 II, 368), welches auch aus 1-Anilidoanthrachinon entsteht (S. 576).

**Chrysanilin**, ms-p-Amidophenyl-2-amidoacridin $NH_2C_6H_3\!<\!\begin{matrix}C(C_6H_4NH_2)\\ \dot{N}\end{matrix}\!>\!C_6H_4$, F. 268°, ist der Hauptbestandtheil des Farbstoffs **Phosphin**, der bei der Rosanilinfabrikation (S. 475) als Nebenproduct auftritt. Die Salze sind roth, fluoresciren in Lösung gelbgrün und färben Seide und Wolle schön gelb. Die Bildung des Chrysanilins aus Pararosanilin verläuft nach dem Schema der Bildungsweise 2 (S. 759) der Acridine.

Gelbe bis orangerothe Farbstoffe sind auch eine Reihe anderer Aminoderivate des Acridins, ms-Phenylacridins und der entsprechenden Alkylacridiniumsalze (B. **34**, 4307): z. B. **Acridingelb**, 2,7-*Dimethyl*-3,6-*diaminoacridin*, welches aus Tetraminoditolylmethan durch Erhitzen mit Salzsäure und Oxydation

mit Eisenchlorid entsteht; **Benzoflavin,** ms-Phenyldiamido-2,7-dimethyt-acridin, F. 231°, welches aus Benzaldehyd und m-Toluylendiamin entstehl (B. **32**, 2352).

**Dihydroacridin** $NH(C_6H_4)_2CH_2$, F. 168°, entsteht aus Acridin mit Zinkstaub und Salzsäure, es ist *nicht* mehr basisch, reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Rückbildung von Acridin.

Alkylacridiniumverbindungen: **Acridinjodmethylat** $C_{13}H_9N(CH_3J)$ wird durch Alkalien unter Umlagerung in n-**Methyldihydroacridol** umgewandelt (B. **37**, 576), welches mit Säuren die Methylacridiniumsalze regenerirt; die alkalische Lösung gibt mit Ferricyankali n-Methylacridon, durch Dampfdestillation wird sie in n-**Methylhydracridin**, F. 96°, dampfflüchtig, und n-Methylacridon zerlegt (B. **35**, 2534):

$$\overline{CH(C_6H_4)_2N}<^{J}_{CH_3} \underset{HJ}{\overset{NaOH}{\rightleftarrows}} {}^{HO}_{H}>C(C_6H_4)_2NCH_3 \rightarrow \begin{matrix} H_2C(C_6H_4)_2NCH_3 \\ OC(C_6H_4)_2NCH_3 \end{matrix}.$$

Aus ms-Phenylacridinjodmethylat entsteht analog n-**Methyl-ms-phenylhydracridol** ${}^{C_6H_5}_{HO}>C(C_6H_4)_2NCH_3$, dass auch durch Vereinigung von n-Methylacridon mit Phenylmagnesiumbromid gewonnen wird und mit Säuren ebenfalls die Acridiniumsalze regenerirt (B. **37**, 575). Aus ms-Benzylacridinjodmethylat erhält man statt des Hydracridols: n-**Methyl-ms-benzylidenhydracridin** $C_6H_5CH:C(C_6H_4)_2NCH_3$, F. 141°, das leicht in Benzaldehyd und n-Methylacridon spaltbar ist (B. **37**, 1564). Eigenthümlich ist das Verhalten des ms-Acridinbenzoësäureesters, dessen Jodmethylat mit Natronlauge n-**Methylhydracridolbenzoësäurelacton**, F. 245°, gibt, welches mit Salzsäure wieder das Chlormethylat der Acridinbenzoësäure liefert (B. **37**, 1002):

$$\begin{matrix} COOCH_3 \\ C_6H_4 \end{matrix} \overline{C(C_6H_4)_2N}<^{J}_{CH_3} \rightarrow \begin{matrix} CO.O \\ C_6H_4 \end{matrix}>C(C_6H_4)_2NCH_3 \rightarrow \begin{matrix} CO_2H \\ C_6H_4 \end{matrix} \overline{C(C_6H_4)_2N}<^{Cl}_{CH_3}.$$

**Acridon,** *Ketodihydroacridin* $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C_6H_4$, F. 354°, destillirbar, entsteht aus Phenylanthranilsäure mit $SO_4H_2$ bei 100° und durch trockene Destillation des Salicylsäureanilids, wobei man wohl annehmen muss, dass sich letzteres zunächst in Phenylanthranilsäure umlagert; die Salicyltoluide geben ebenso methylirte Acridone (B. **29**, 1189). Mit Jodmethyl und Alkali gibt Acridon n-**Methylacridon** $CO(C_6H_4)_2NCH_3$, F. 203°, dessen Bildung aus Acridinjodmethylat oben erwähnt wurde. Mit Schwefelphophor entsteht **Thioacridon** $CS(C_6H_4)_2NH$ oder $HS.C(C_6H_4)_2N$, F. 275°, welches auch aus Acridin durch Erhitzen mit Schwefel erhalten wird, sauren Character hat und mit Alkali und Halogenalkyl am Schwefel alkylirt wird: **Acridinmethylsulfid** $N(C_6H_4)_2CSCH_3$, F. 114°. Mit $PCl_5$ gibt Acridon ebenso wie Thioacridon: ms-**Chloracridin** $N(C_6H_4)_2CCl$, F. 119°; ms-**Bromacridin**, F. 116°, aus Thioacridon mit Bromphosphor; ms-**Jodacridin**, F. 169°, aus Bromacridin mit NaJ (J. pr. Ch. [2] **64**, 471). Erhitzt man das n-Methylacridon mit $PCl_5$, so entsteht ms-Chloracridiniumchlormethylat $C_{13}H_8ClN(CH_3.Cl)$, F. 73°, das sich mit Anilin zu ms-Anilidoacridiniumchlormethylat umsetzt; die letzterem entsprechende Ammoniumbase gibt unter $H_2O$-Abspaltung n-**Methylacridonanil** $C_6H_5N:C(C_6H_4)_2NCH_3$, F. 163° (B. **32**, 1309). Durch Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Acridon: Acridin, mit Na und Alkohol: Dihydroacridin.

Aehnlich wie Acridon entstehen: 4-**Methylacridon** $CH_3C_6H_3<^{CO}_{NH}>C_6H_4$, F. 346°; 2-**Methylacridon**, F. 338°; 2,4-**Dimethylacridon**, F. 297° (B. **27**, R. 642);

**Phenonaphtacridon** $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C_{10}H_6$, **Dinaphtacridone** $C_{10}H_6<^{CO}_{NH}>C_{10}H_6$ (s. B. **25**, 2744).

**Dekahydroacridindion** $CH_2(C_6H_6O)_2NH$, aus Methylenbishydroresorcin (S. **457**) mit alkohol. $NH_3$, gibt durch Erhitzen mit Zinkstaub Acridin, durch Oxydation mit $N_2O_3$: **Octohydroacridindion**, F. 141⁰ (A. **309**, 353).

Eigenthümliche Acridinderivate wurden durch Condensation von Acidylcarbazolen gewonnen (B. **24**, R. 829; **25**, R. 114):

Benzoylcarbazol [Formel: $C_6H_5$ · CO an N] ⟶ ms-Phenylcarbazacridin, F. 186⁰. [Formel: $C_6H_5$]

Als **Chinacridin** $C_6H_4<^{CH}_{N}>C_6H_2<^{CH}_{N}>C_6H_4$, F. 213⁰, ist ein Körper bezeichnet worden, der durch Zinkstaub-Destillation eines sauerstoffhaltigen Abkömmlings, des **Oxychinacridons**, erhalten wurde. Letzteres entsteht beim Erhitzen von Phloroglucin mit Anthranilsäure:

$$2C_6H_4<^{COOH}_{NH_2} + C_6H_6O_3 \longrightarrow C_6H_4<^{CO}_{CH}>C_6H(OH)<^{CO}_{NH}>C_6H_4$$

und ist ein unschmelzbarer, erst über 400⁰ zersetzlicher, in fast allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper. Das Chinacridin gibt mit Natriumamalgam ein **Tetrahydrochinacridin**, F. 272⁰ (B. **29**, 76).

**VIII. Anthrapyridine.** Mit Acridin isomer sind auch *α*- und *β*-Anthrapyridin:

[Formeln: α-Anthrapyridin, β-Anthrapyridin]

**α-Anthrapyridin** $C_{13}H_9N$, F. 275⁰, entsteht durch Reduction von **α-Anthrapyridinchinon** $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_5H_3N$, F. 280⁰, welches aus β-Benzoylpicolinsäure durch Condensation mit Schwefelsäure gewonnen wird. Ebenso entsteht **β-Anthrapyridin**, F. 166⁰, aus **β-Anthrapyridinchinon**, dem Condensationsproduct von γ-Benzoylnicotinsäure (B. **28**, 1658).

## Pflanzenalkaloïde [1]).

Als Alkaloïde bezeichnete man früher alle in den Pflanzen vorkommenden N-haltigen Körper von basischem alkaliähnlichem Charakter, oder Verbindungen derselben, aus denen die Basen abgeschieden werden können. Viele derartige Körper, wie *Betaïn, Asparagin, Coffeïn, Theobromin* u. a. (s. Bd. I) sind ihrer Constitution entsprechend bei den verschiedenen Amidderivaten ab-

[1]) Vgl. die Pflanzenalkaloïde und ihre chemische Constitution von Amé Pictet; deutsch von Rich. Wolffenstein; Berlin **1900** (II. Aufl.).

gehandelt worden. Die meisten anderen näher erforschten Alkaloïde sind als Derivate des Pyridins, Chinolins und Isochinolins erkannt worden, und man beschränkt meist auf diese die Bezeichnung Planzenalkaloïde.

Uebrigens sind mehrere der im Folgenden abgehandelten Alkaloïde Derivate auch anderer heterocyclischer Kerne, z. B. erweist sich das *Morphin* (S. 782), das am längsten bekannte aller Alkaloïde als Abkömmling eines Oxazinringes, das *Hygrin* (S. 774) ist ein Derivat des Pyrrolidins, das *Pilocarpin* ein Derivat des Glyoxalins u. a. m. Allgemeiner definirt man demnach als Pflanzenalkaloïde: »in der Natur vorkommende, basische Verbindungen, in welchen mindestens ein Atom N in einem (hetero-)cyclischen System enthalten ist« (Ladenburg, A. **301**, 117 Anm.).

Diese Pflanzenalkaloïde sind meist die wirksamen Bestandtheile der als Heilmittel oder Gifte officinellen Pflanzendrogen. Ihrer mannigfaltigen, oft ungemein merkwürdigen physiologischen und pharmakologischen Eigenschaften halber bilden sie eine der interessantesten Körperklassen unter den Kohlenstoffverbindungen.

Vorkommen. Die Mehrzahl der Pflanzenalkaloïde findet sich in *Dicotyledonen*, von den im folgenden beschriebenen Alkaloïden sind nur die Alkaloïde der *Betelnuss*, das wenig untersuchte *Colchicin* und das *Veratrin* Produkte von *Monocotyledonen*; ebenso scheinen in den grossen Familien der *Compositen* und *Labiaten* nur selten Alkaloïde enthalten zu sein. Die Alkaloïde sind in den Pflanzen meist mit verbreiteten Pflanzensäuren wie *Aepfelsäure*, *Citronensäure* oder *Aconitsäure* und *Gerbsäure* verbunden. Manche werden von Säuren begleitet, die gewöhnlich in Gemeinschaft mit bestimmten Alkaloïden auftreten, z. B. sind die Opiumalkaloïde an *Meconsäure* (S. 705) die Chinaalkaloïde an *Chinasäure* (S. 392) gebunden.

Die ihrer pharmakologischen Eigenschaften wegen geschätzten Pflanzenalkaloïde sind Gegenstand technischer Gewinnung, ihnen stellen sich künstlich bereitete Kohlenstoffverbindungen von ähnlicher physiologischer Wirkung zur Seite, so dem Chinin das Antipyrin (S. 660); dem Atropin einige Tropeïne (S. 771) und das Euphtalmin (S. 734); dem Cocaïn das Eucaïn (S. 735) u. a. m.

Einige Alkaloïde sind sauerstofffrei und dann meist flüssig und flüchtig: wie Piperidin, Coniin, Nicotin und Sparteïn; die meisten jedoch enthalten Sauerstoff, sind feste Körper und nicht flüchtig. Viele sind tertiäre Amine, einige dagegen, gleich den hydrirten Pyridinbasen (s. u.), sind secundäre Amine. Manche sind Ammoniumbasen. Alle diese Basen werden aus ihren Lösungen durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid und viele Doppelsalze, wie $HgJ_2.KJ$, gefällt (vgl. C. 1899 I, 1227,

1246; II, 683 u. a. O.). Aus diesen Verbindungen können durch Alkalien wieder die Basen abgeschieden werden.

Die Alkaloïde besitzen einen mehr oder weniger bitteren Geschmack. Die meisten Alkaloïde sind optisch activ. Mit Chlorwasser, Salpetersäure oder conc. Schwefelsäure geben manche Alkaloïde charakteristische Färbungen.

## Pyridingruppe der Pflanzenalkaloïde.

**Piperin** $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>N.CO.CH{:}CH.CH{:}CH[1]C_6H_3\left\{\begin{matrix}[3]O\\[4]O\end{matrix}\right.>CH_2 = C_{17}H_{19}NO_2$, F. 128°, findet sich in den verschiedenen Pfefferarten, den Früchten von *Piper nigrum* und *Piper longum*. Es zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Piperidin (S. 731) und Piperinsäure (S. 367); es löst sich mit dunkelrother Farbe in conc. Schwefelsäure.

Die beiden Spaltungsproducte des Piperins hat man aus den Elementen aufbauen und durch Einwirkung von Piperinsäurechlorid auf Piperidin die Synthese des Piperins selbst bewirken können (B. **27**, 2958). Die Synthese des Coniins hat die Synthese des Piperidins zur Voraussetzung, die letztere findet sich schematisch bei dem Coniin dargestellt. Aus synthetisch bereiteten α-Alkyl- und α-Phenylpiperinsäuren wurden mit Hülfe der Chloride künstliche Piperine gewonnen (B. **28**, 1195).

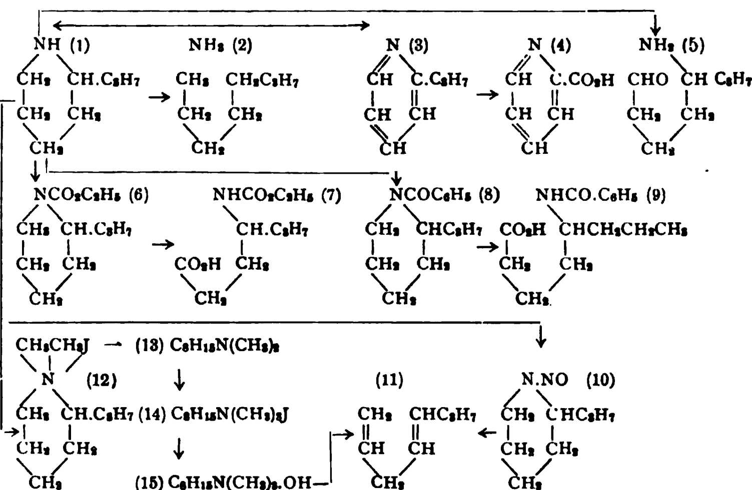
**α-Coniin**, d,α,n-*Propylpiperidin* $C_8H_{17}N = CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH-CH_2CH_2CH_3\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NH$ Kp. 167°, D°. 0,886, $[\alpha]_D = +18{,}3°$ (B. **27**, 3062), findet sich neben n-Methylconiin und γ-Coniceïn $CH_2<\begin{matrix}CH=C(C_3H_7)\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NH$ (B. **28**, 302), Conhydrin, Pseudoconhydrin (S. 766) im Fleckschierling, *Conium maculatum*, besonders in den Samen. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von betäubendem Geruch und ist ein sehr heftiges Gift.

Geschichte: Das Coniin wurde 1827 von Giesecke entdeckt, 1881 stellte A. W. Hofmann die Moleculargrösse des Coniins fest und zeigte 1884, dass es durch Destillation über Zinkstaub in Conyrin oder α-Propylpyridin übergeht, von dem er durch Oxydation zu Picolinsäure die α-Stellung der Propylgruppe bewies. Die Synthese des optisch inactiven Coniins, seine Spaltung in d- und l-Coniin und damit die erste, vollständige Synthese eines optisch activen Pflanzenalkaloïds gelang 1886 Ladenburg (B. **22**, 1403).

Die nachfolgenden Schemata veranschaulichen den Abbau des Coniins, der dem des Piperidins (S. 732) entspricht und den Aufbau, der den Aufbau des Piperidins und Pyridins zur Voraussetzung hat.

**Abbau des Coniins:** Die Reduction des natürlichen d-Coniins (1) mit Jodwasserstoffsäure spaltet es in n-Octan (2) und Ammoniak (B. **18**, 13). Die Destillation über Zinkstaub führt zu Conyrin (3) oder α,n-Propylpyridin, welches durch Reduction mit Jodwasserstoff in das inactive [d + l]-Coniin, durch Oxydation in Picolinsäure (4) oder Pyridin-α-carbonsäure übergeht. Wasserstoffsuperoxyd oxydirt das Coniin zu δ-Amido-n-octylaldehyd oder δ-Propyl-δ-amidovaleraldehyd (5) (B. **28**, 1460). Das Conylurethan (6) gibt durch Oxydation mit Salpetersäure: Carbaethoxylconiinsäure oder γ-Carboxaethylamido-n-heptansäure (7) (B. **15**, 1947), die mit Salzsäure erhitzt Coniinsäure bildet; das

Benzoylconiin (8) liefert durch Oxydation mit $MnO_4K$: Benzoylhomoconiinsäure oder δ-Benzoylamido-n-octansäure (9) neben Benzoyl-α-amidovaleriansäure (B. **19**, 502). Salpetrige Säure wandelt das Coniin in Nitrosoconiin (10) um, das mit Phosphorpentoxyd erhitzt in Wasser, Stickstoff und Conylen (11) zerfällt. Mit Jodmethyl liefert Coniin: Dimethylconiiniumjodid (12), das durch Natronlauge in sog. Dimethylconiin $C_8H_{15}N(CH_3)_2$ (13) übergeht; letzteres ist nicht einheitlich, sondern besteht neben wenig Methylconiin aus dem Gemenge zweier isomeren Basen, welche durch Spaltung des Coniinrings einerseits zwischen N und dem α-C-Atom und andrerseits zwischen N und dem $\alpha_1$-C-Atom entstanden sind; sie verbinden sich mit Jodmethyl zu Jodiden (14), die mit Silberoxyd das sog. Trimethylconiumoxydhydrat $C_8H_{15}.N(CH_3)_3(OH)$ (15) liefern, das sich bei der Destillation in Wasser, Trimethylamin und Conylen (11) spaltet. Mit Jodwasserstoff verbindet sich das Dimethylconiin energisch, durch Reduction des Hydrojodids entsteht ein Gemenge zweier gesättigten Basen, deren eine mittelst des Jodmethylats mit Dimethyl-normoctylamin identificirt wurde (A. **298**, 131):



**Aufbau des Coniins** (B. **22**, 1404). Man geht aus von der Synthese des Glycerins, die sich entweder von der Essigsäure oder von dem Nitromethan aus (vgl. Bd. I) bewerkstelligen lässt. Glycerin wird in Allylbromid umgewandelt. Bromwasserstoff und Allylbromid vereinigen sich zu Trimethylenbromid, letzteres gibt durch Trimethylencyanid, Pentamethylendiamin, aus dem durch Abspaltung von Ammoniak Piperidin entsteht. Piperidin lässt sich zu Pyridin oxydiren, dessen Jodmethyladditionsproduct, das Pyridiniummethyljodid, sich bei 300° in α-Picolinjodhydrat umwandelt. Picolin gibt mit Paraldehyd auf hohe Temperatur erhitzt α-Propenylpyridin und dieses durch Reduction inactives Coniin.

Aus der Lösung des rechtsweinsauren inactiven Coniins scheidet sich zuerst das d-**weinsaure** d-**Coniin** aus, das mit Alkalilauge zerlegt ein mit dem **natürlichen Coniin** identisches Coniin gibt. Da auch die Rechtsweinsäure aus synthetisch dargestellter Traubensäure gewonnen werden kann, so ist die Synthese des Coniins eine vollständige:

$$CS_2 \rightarrow CCl_4 \rightarrow \begin{array}{c}CCl_2\\ \Vert\\ CCl_2\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}CO_2H\\ \vert\\ CCl_3\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}CO_2H\\ \vert\\ CH_3\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}CH_3\\ \vert\\ CO\\ \vert\\ CH_3\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}CH_3\\ \vert\\ CHOH\\ \vert\\ CH_3\end{array}$$

$$\longleftarrow$$

$$\begin{array}{c}CH_3\\ \vert\\ CH\\ \Vert\\ CH_2\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}CH_3\\ \vert\\ CHCl\\ \vert\\ CH_2Cl\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}CH_2Cl\\ \vert\\ CHCl\\ \vert\\ CH_2Cl\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}CH_2OH\\ \vert\\ CHOH\\ \vert\\ CH_2OH\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}CH_2Br\\ \vert\\ CH\\ \Vert\\ CH_2\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}CH_2Br\\ \vert\\ CH_2\\ \vert\\ CH_2Br\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}CH_2CN\\ \vert\\ CH_2\\ \vert\\ CH_2CN\end{array}$$

$$\longleftarrow$$

$$\begin{array}{l}CH_2CH_2NH_2\\ \vert\\ CH_2\\ \vert\\ CH_2CH_2NH_2\end{array} \rightarrow C_5H_{10}NH \;(\text{NH, } CH_2\ CH_2,\ CH_2\ CH_2,\ CH_2) \rightarrow C_5H_5N \;(\text{N, CH CH, CH CH, CH}) \rightarrow C_5H_5N(CH_3)J$$

$$\longleftarrow$$

$$C_5H_4N.CH_3 \rightarrow C_5H_4N.CH{=}CH.CH_3 \rightarrow C_5H_9NH.CH.CH_2CH_2CH_3 = [d+l]\ \text{Coniin.}$$

**d-Coniinchlorhydrat**, F. 218°. **Nitroso-d-coniin**, hellgelbes Oel. **d-Conylurethan**, Kp. 245°. **Benzoyl-d-coniin**, dickes Oel.

Das inactive r- (racemische) oder (d+l)-Coniin und das l-Coniin verhalten sich chemisch und physiologisch wie das d-Coniin. Das [d+l]-Coniin ist auch durch Reduction von Aethyl-α-pyridylketon mit Natrium in Alkohol erhalten worden, zunächst entsteht **Aethyl-α-pyridinalkin**, *Aethyl-α-pyridylcarbinol*, Kp. 213—218° (S. 725), dann **Aethyl-α-piperylalkin** $C_5H_9NHCH(OH).CH_2CH_3$, F. 100°. Inactives Coniin wird am besten durch Reduction des γ-Coniceïns (S. 731, 764) dargestellt (B. **29**, 1956).

Isomer mit dem Aethyl-α-piperylalkin sind Conhydrin und Pseudoconhydrin (s. oben), welche wahrscheinlich als optisch Isomere des synthetischen α-Pipecolylmethylalkins $(C_5H_9NH)CH_2CH(OH)CH_3$ (S. 735) zu betrachten sind; sie geben durch $H_2O$-Abspaltung, bez. HJ-Abspaltung aus ihren Jodiden, verschiedene mit dem natürlichen γ-Coniceïn (S. 764) isomere Coniceïne, welche tertiäre, gesättigte, optisch aktive Basen darstellen entsprechend der dicyclischen Formel $(CH_2)_4{<}\begin{array}{l}CH\text{—}CH_2\\ N\text{——}CHCH_3\end{array}$ (B. **37**, 1879).

**Isoconiin** oder **Isoconicin** s. B. **27**, R. 203; **29**, 1959, 2706.

**Trigonellin**, *Nicotinsäuremethylbetaïn* $CH{<}\begin{array}{l}C\text{——}CH\\ CH{=}CH\end{array}{>}N\text{—}CH_3$ (CO———O: CO an C, O an N gebunden), F. 218°,

findet sich im Bockshornsamen von *Trigonella foenum graecum* und in sehr geringer Menge neben Cholin im Samen der Erbse, *Pisum sativum*, sowie des Hanfes, *Cannabis sativa* und der *Strophantus*arten (B. **31**, 271). Wie Jahns gewies, ist das Trigonellin mit dem von Hantzsch synthetisch 1886 dargestellten Nicotinsäurebetaïn identisch (B. **27**, 769).

**Arecaïdin**, n-*Methyltetrahydronicotinsäure* $\begin{matrix} CH_2\text{-}CH{=}CCOOH \\ CH_2.N(CH_3).CH_2 \end{matrix}$ $(+H_2O)$, F. 224⁰, findet sich neben **Arecolin** $C_8H_{13}NO_3$ (Hauptbestandtheil), **Arecaïn** $C_7H_{11}NO_2$ und **Guvacin** $C_6H_9NO_2$ in der Betelnuss von *Areca Catechu*. Das Arecaïdin und dessen Dihydroderivat, das **Dihydroarecaïdin**, n-*Methylhexahydronicotinsäure*, sind synthetisch aus Nicotinsäureesterchlormethylat durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten worden; das Arecaidin reagirt neutral und enthält kein asym. C-Atom, wodurch die oben angenommene Stellung der Doppelbindung wahrscheinlich gemacht wird. Durch Esterificirung mit Methylalkohol und HCl liefert Arecaïdin das **Arecolin**, Kp. 209⁰, welches durch Verseifung Arecaïdin regenerirt und demnach *Tetrahydro*-n-*methylnicotinsäuremethylester* ist (B. **25**, R. 198; **30**, 729; C. 1902 I, 821). Die Constitution des Arecaïns und Guvacins ist noch nicht endgültig festgestellt.

**Pilocarpin** $C_{11}H_{16}N_2O_2$, Nadeln, F. 34⁰ (B. **35**, 209), $[\alpha]_D = +101{,}6^0$, und **Pilocarpidin** $C_{10}H_{14}N_2O_2$ finden sich in den *Jaborandi*blättern von *Pilocarpus pennatifolius*. Das Pilocarpin ist ein dem Nicotin ähnlich wirkendes Gift (A. **238**, 230). Bei Milchkühen erzeugt Pilocarpininjection beträchtliche Vermehrung des Zuckers in der Milch (B. **26**, R. 247). Die Constitution des Pilocarpins und Pilocarpidins, früher als feststehend betrachtet, ist neueren Arbeiten zufolge noch unbestimmt. Das Pilocarpin enthält eine Methylgruppe an Stickstoff, welche beim Pilocarpidin nicht mehr vorhanden ist. Das Pilocarpin lässt sich leicht, z. B. durch Erhitzen seines Chlorhydrats, in eine isomere Base: Isopilocarpin umwandeln. Pilocarpin und Isopilocarpin sind Lactone, sie geben mit Natronlauge die entsprechenden Oxycarbonsäuren. Mit Brom liefern sie Dibrompilocarpin und Isodibrompilocarpin. Während die Alkaloïde selber alkalibeständig sind, werden ihre Halogenalkylate durch Kochen mit Kalilauge gespalten unter Bildung von Methylamin und dem Alkylamin, welches dem angewendeten Alkylhaloïd entspricht; vgl. das analoge Verhalten der *Glyoxalin*derivate S. 673. Da zudem bei der Destillation der Alkaloïde mit Natronkalk alkylirte Glyoxaline erhalten wurden, enthalten Pilocarpin und Isopilocarpin wahrscheinlich den Ring des n-Methylglyoxalins. — Pilocarpin gibt durch Oxydation mit $CrO_3$: Pilocarpoësäure $C_{11}H_{16}N_2O_5$. Mit Permanganat sind aus Pilocarpin und Isopilocarpin die Lactonsäuren $C_8H_{12}O_4$ und $C_7H_{10}O_4$: Homopilopsäure und Pilopsäure erhalten worden. Die Homopilopsäure gibt beim Schmelzen mit Kali: *α-Aethyltricarballylsäure*. Es ist aus diesen Daten für das Pilocarpin vorläufig folgende Formel erschlossen worden: $\begin{matrix} C_2H_5CH - CH.CH_2.C\text{—}N(CH_3) \\ CO.O.CH_2 \quad CH\text{——}N \end{matrix}\!\!>\!CH$ (B. **35**, 2441; C. 1901 I, 1059; 1903 I, 930).

**Cytisin**, *Ulexin*, *Sophorin* $C_{11}H_{14}N_2O$, F. 152⁰, Kp.₂ 218⁰, findet sich in den Samen von *Cytisus Laburnum*, sowie anderer Cytisus-Arten, von *Ulex europaeus* und von *Sophora tomentosa* und *speciosa* (B. **23**, 3201; **24**, 634; **27**, R. 509, 884; **28**, R. 237; **29**, R. 36, 53; C. **1900** II, 268). Cytisin enthält eine Imidgruppe, lässt sich in Nitrocytisin und weiterhin Amidocytisin überführen; durch $H_2O_2$ wird es zu Oxycytisin $C_{11}H_{14}N_2O_2$ oxydirt. Durch HJ-Säure und Phosphor entsteht neben anderen Producten Cytisolin $C_{11}H_{11}NO$,

F. 199⁰, das durch $CrO_3$ zu Cytisolinsäure $C_{11}H_9NO_3$ oxydirt, durch Na und Alkohol zu $\alpha$-Cytisolidin $C_{11}H_{15}N$ reducirt wird. Durch elektrolytische Reduction gibt Cytisin die Base $C_{11}H_{22}N$ (B. **37**, 16). Im Samen von *Anagyris foetida* findet sich neben Cytisin das diesem nahe verwandte **Anagyrin** $C_{15}H_{22}N_2O$ (C. 1900 I, 1162).

**Nicotin,** $\alpha$-*Pyridyl*-$\beta$-*tetrahydro*-n-*methylpyrrol* $C_{10}H_{14}N_2 =$

```
    N
  //  \
CH   CH     NCH3
 |    ||   /   \
CH   C__CH    CH2
  \\ /     |     |
   CH    CH2-CH2
```

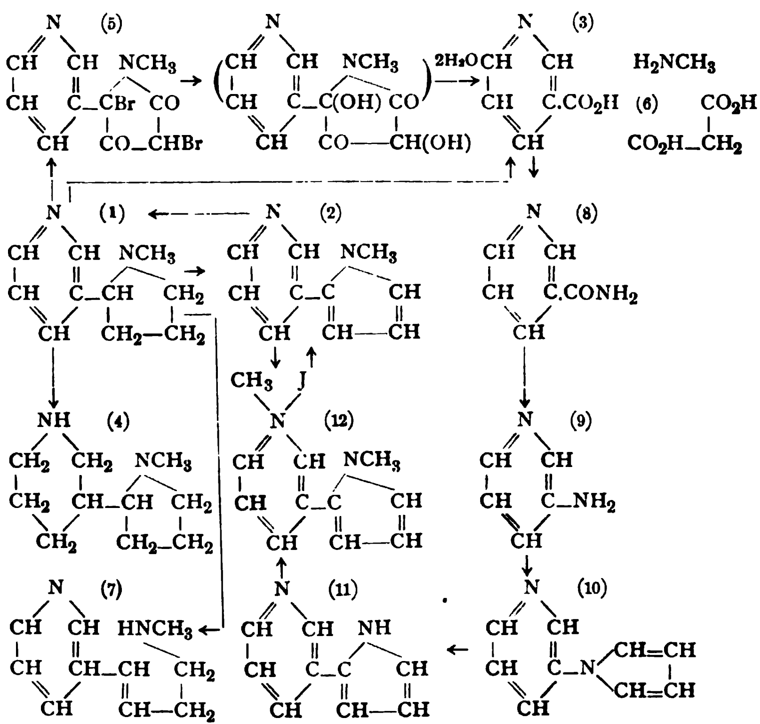
Kp. 247⁰, $D_{15}$ 1,011, $[\alpha]_D$ —166,39⁰ (B. **37**, 1232), findet sich in den Blättern der Tabakspflanze, *Nicotiana tabacum*, in einer Menge von 0,6 bis 8 pct. Im Allgemeinen ist der Nicotingehalt der besseren Tabake geringer als der in den schlechteren Sorten.

Als Nebenalkaloïde finden sich in der Tabakslauge **Nicoteïn** $C_{10}H_{12}N_2$, Kp. 267⁰, $[\alpha]_D$ — 46,41⁰, ditertiäre Base, gibt durch Oxydation Nicotinsäure; Nicotellin $C_{10}H_8N_2$, F. 148⁰, und Nicotimin $C_{10}H_{14}N_2$, Kp. 150—155⁰, eine mit Nicotin isomere, tertiär-secundäre Base (B. **34**, 696).

Das Nicotin ist leicht löslich in Wasser, es riecht unangenehm, schmeckt brennend und ist ein heftiges Gift.

Geschichte: Das Nicotin wurde 1828 von Posselt und Reimann entdeckt. Seine Umwandlungsreactionen wurden seit 1891 von Blau und besonders von Pinner untersucht. Die von dem letzteren aufgestellte Constitutionsformel steht mit dem Verhalten des Nicotins in Einklang und hat ihre Bestätigung erhalten durch die von Amé Pictet und seinen Schülern in den Jahren 1895—1904 ausgeführten Untersuchungen, welche zur Synthese des Nicotins geführt haben.

Das Nicotin (1) (vgl. das Schema S. 769) ist eine ditertiäre Base, seine Salze sind rechtsdrehend; es gibt ein Dijodmethylat und 2 isomere Monojodmethylate, von denen das eine bei der Oxydation Trigonellin (S. 767) liefert. Durch Oxydation mit Ferricyankalium, oder besser durch Silberoxyd wird das Nicotin zu Nicotyrin (2) oder $\alpha,\beta$-Pyridylmethylpyrrol oxydirt (B. **27**, 2535). Salpetersäure, Chromsäure oder Kaliumpermanganat oxydiren das Nicotin zu Nicotinsäure (3) oder $\beta$-Pyridincarbonsäure (A. **196**, 130; vgl. B. **30**, 2122). Durch Reduction mit Natrium in Alkohol wird es in Hexahydronicotin (4) verwandelt (B. **26**, 765). Mit Brom und Wasser gibt das Nicotin: Dibromticonin: (5) $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$, welches durch Barytwasser in Methylamin, Malonsäure (6) und Nicotinsäure gespalten wird (B. **26**, 292). Nicotin addirt Benzoylchlorid wahrscheinlich unter Aufspaltung des Pyrrolidinringes. Aus dem Additionsproduct entsteht mit Salzsäure: Nicotin zurück, während sich mit Natriumalkoholat eine secundäre, mit dem Nicotin isomere Base, das Metanicotin (7), Kp. 275 bis 278⁰, wahrscheinlich $\omega$-Methylamidopropyliden-$\beta$-picolin, bildet.




Synthese des Nicotins (vgl. das Schema): Nicotinsäureamid (8) gibt mit Kaliumhypobromit: $\beta$-Amidopyridin (9), das mit Schleimsäure (S. 616) destillirt N,$\beta$-Pyridylpyrrol (10) liefert. Durch eine schwach glühende Röhre geleitet lagert sich N,$\beta$-Pyridylpyrrol in $\alpha,\beta$-Pyridylpyrrol (11) um, aus dem mit Jodmethyl Nicotyrinjodmethylat (12) entsteht (B. **28**, 1909). Nicotyrinjodmethylat wird durch Destillation mit CaO in Nicotyrin (2) übergeführt. Zur Rückverwandlung des Nicotyrins (2) in Nicotin (1) wurde folgender Weg eingeschlagen: Nicotyrin gibt mit Jod Jodnicotyrin, dieses durch Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge Dihydronicotyrin; letzteres wird weiter durch Reduction seines Bromirungsproductes mit Zinn und Salzsäure in Tetrahydronicotyrin umgewandelt, eine Base, die mit dem inactiven Nicotin, welches man durch Erhitzen von Nicotinsalzlösungen auf 180—250° erhält, identisch ist. Das inactive Nicotin (*Tetrahydronicotyrin*) lässt sich mittelst seines Bitartrats spalten in das mit dem natürlichen identische l-Nicotin (1) und in d-Nicotin, $[\alpha]_D + 163.17^0$, welches weit weniger giftig ist, als das natürliche Nicotin (B. **37**, 1225).

**Sparteïn** $C_{15}H_{26}N_2$, Kp. 325°, $D^{20}$ 1,02, $[\alpha]_D$ —16,42°, bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel, das im Besenginster *Spartium scoparium* vorkommt. Es ist eine zweisäurige, ditertiäre, stark narcotisch wirkende Base. Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd geht es in Mono-, Di- und Trioxysparteïn über (B. **30**, 195; C. 1903 II, 671). Jodwasserstoff spaltet aus Sparteïn eine

Methylgruppe ab (B. **21**, 826). Bei der Destillation mit Zinkstaub wurden Diaethylmethylamin, Pyridin und α-Picolin erhalten (B. **26**, 3035).

### Tropingruppe.

**Solanumbasen.** In manchen Solanumarten finden sich einige einander sehr ähnliche Alkaloïde, von denen die beiden Isomeren: das optisch inactive Atropin, 1833 von Mein, sowie von Geiger und Hesse entdeckt, und das linksdrehende Hyoscyamin die bekanntesten sind. In kleinen Mengen ins Auge gebracht, bewirken sie Pupillenerweiterung und finden daher in der Augenheilkunde als *Mydriatica* Verwendung. Beide Basen finden sich im Bilsenkraut *Hyoscyamus niger* und *albus*, im Stechapfel *Datura strammonium* und der Tollkirsche *Atropa belladonna* und in *Duboïsia myoporoïdes*, das Hyoscyamin auch in der *Mandragora*wurzel (B. **31**, 2031), neben weniger genau untersuchten Basen: Belladonin (B. **17**, 152, 383), Hyoscin, Scopolamin, Atroscin (i-Scopolamin) (B. **25**, 2601; **29**, 1771, 2009, 2439; C. 1898 II, 664), Apoatropin (s. u.) (B. **25**, R. 573; **26**, R. 285), welche alle als saure Spaltungsproducte Tropa- oder Atropasäure, als basische Bestandtheile dem Tropin (S. 771) nahestehende Körper liefern.

$$\textbf{Atropin}\quad \begin{array}{l} CH_2-CH-\!\!-CH_2 \\ |\qquad\quad NCH_3\ \ CH.O.CO.CH.CH_2OH \\ CH_2-CH-\!\!-CH_2 \qquad\qquad C_6H_5 \end{array}$$

F. 115⁰, entsteht aus dem isomeren linksdrehenden **Hyoscyamin**, F. 108⁰, welches beim Schmelzen und beim Behandeln mit wässeriger oder alkoholischer Natronlauge theilweise in Atropin übergeht (B. **21**, 1717, 2777, 3069, C. 1901 II, 129); die beiden Basen sind wahrscheinlich nur physikalisch-isomer. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser wird das Atropin in Tropin (S. 771) und Tropasäure oder α-Phenylhydracrylsäure $CH_2OH.CH(C_6H_5).CO_2H$ (S. 323) gespalten. Umgekehrt entsteht Atropin beim Eindampfen von Tropasäure und Tropin mit verdünnter Salzsäure (Ladenburg). Sowohl das basische als das saure Spaltungsproduct des Atropins enthalten asymmetrischen Kohlenstoff. In der That ist es gelungen, die Tropasäure in ihre optisch activen Componenten zu zerlegen (S. 323) und aus Tropin mit Rechts- und Links-tropasäure: Rechtsatropin, F. 110⁰ bis 120⁰, und Linksatropin herzustellen (B. **22**, 2590), letzteres ist zwar dem linksdrehenden Hyoscyamin sehr ähnlich, aber nicht mit ihm identisch.

**Apoatropin**, *Atropamin* $C_{17}H_{21}NO_2$, F. 60—62⁰, entsteht auch aus dem Atropin durch Einwirkung von Salpetersäure, synthetisch entsteht es beim Eindampfen von atropasaurem Tropin mit verdünnter Salzsäure. Mit Barytwasser

spaltet sich das Apoatropin in Tropin und Atropasäure (S. 359): es ist das *Tropeïn* der Atropasäure oder $\alpha$-Phenylacrylsäure.

**Tropeïne.** In gleicher Weise wie das Tropin mit Tropasäure Atropin bildet, vermag es auch mit anderen Säuren esterartige Verbindungen zu geben, welche Tropeïne genannt werden (Ladenburg, A. **217**, 82, B. **27**, R. 202) Unter ihnen ist das aus Tropin und Mandelsäure entstehende Phenylglycolyltropeïn $C_8H_{14}N(O.CO.C_7H_7O)$, **Homatropin**, F. 95—98,5°, genannt, bemerkenswerth, da es wegen seiner weniger lang andauernden mydriatischen Wirkung an Stelle des Atropins in der Form seines Bromhydrates Anwendung findet. Nur diejenigen Tropeïne besitzen eine mydriatische Wirkung, deren Säureradical ein alkoholisches Hydroxyl enthält. Lactyltropeïn, F. 74° (B. **28**, R. 492). Benzilotropeïn, das Tropeïn der Benzilsäure (S. 493) (B. **27**, R. 202). Vgl. auch das Euphtalmin, den Mandelsäureester das n-Methylvinyldiacetonalkamins (S. 734).

$$\textbf{Tropin}\quad \begin{array}{l} CH_2\!-\!CH\!-\!-\!CH_2 \\ |\qquad \dot{N}CH_3\ \ \dot{C}HOH, \\ CH_2\!-\!\dot{C}H\!-\!-\!\dot{C}H_2 \end{array}$$

F. 62°, Kp. 233°, das basische Spaltungsproduct des Atropins, ist nach Willstätter ein n-Methyl-$\gamma$-oxypiperidin, dessen $\alpha$- und $\alpha_1$-Kohlenstoffatome durch die Gruppe $-CH_2-CH_2-$ verbunden sind; es enthält demnach noch den Pyrrolidinring und einen Kohlenstoffsiebenring und ist auch als Abkömmling des Suberans (S. 18) zu betrachten. Das basische Spaltungsproduct des Cocaïns: das Ecgonin (S. 774) ist eine Tropincarbonsäure. Durch diese verwandtschaftlichen Beziehungen wird die in mancher Hinsicht ähnliche Wirkungsweise von Atropin und Cocaïn verständlich.

Für die Aufstellung der obigen Formel des Tropins, welche die ältere Merling'sche Formel verdrängte, war von wesentlicher Bedeutung die Beobachtung, dass das erste Oxydationsproduct des Tropins das Tropinon, eine Dibenzal-, eine Diisonitrosoverbindung etc. liefert, daher die Gruppe $-CH_2.CO.CH_2-$ enthalten muss (B. **31**, 1537).

Die Constitution des Tropins und Ecgonins ergibt sich im Uebrigen aus ihren Spaltungsreactionen, welche zumeist mittelst der Hofmann'schen Jodmethylatmethode bewirkt wurden, und deren Kenntnis man vorzugsweise den Arbeiten von Ladenburg, Merling, Einhorn und Willstätter verdankt, und wird bestätigt durch den Aufbau.

**Abbau des Tropins** (Schema S. 772). *Umwandlung des Tropins* a) *in Tropinsäure und norm. Pimelinsäure* b) *in $\alpha$-Aethylpyridin und Picolinsäure*: a) Durch Oxydation mit $MnO_4K$ in alkalischer Lösung gibt Tropin (1) (S. 772): Tropigenin (2), in saurer Lösung oder mit Chromsäure: das Tropinon (3), ein Keton, welches durch Reduction mit Zinkstaub und HJ-Säure wieder Tropin, mit anderen Reductionsmitteln aber das isomere $\psi$-Tropin liefert, welches auch aus einem Nebenalkaloïd des Cocaïns (S. 773) entsteht (B. **33**, 1170). Durch weitere Oxydation mit $CrO_3$ gibt das Tropinon: Tropinsäure (4) oder n-Methylpyrrolidin-$\alpha,\alpha_1$-essigcarbonsäure. Das Tropinsäureesterjodmethylat (5) wird durch Alkali zu Methyltropinsäure (6) gespalten, deren Jodmethylat wiederum mit Alkali behandelt in Piperylendicarbonsäure (7) umgewandelt wird; durch Reduction der letzteren wurde norm.-Pimelinsäure (8) erhalten.

b) Eisessig und Salzsäure spalten aus Tropin Wasser ab unter Bildung von Tropidin (9), das durch Oxydation mit Permanganat in Dihydroxytropidin übergeht; letzteres liefert bei weiterer Oxydation gleichfalls Tropinsäure (4) (B. **28**, 2277). Reducirt man Tropidin mit Zink und Salzsäure, so geht es in Hydrotropidin oder Tropan (10) über, das auch aus Tropinon (3) erhältlich ist

(B. 33, 1173) und beim Erhitzen seines Chlorhydrats im HCl-Strom Norhydrotropidin (11) bildet. Destillirt man letzteres über Zinkstaub, so entsteht α-Aethylpyridin (12), das bei der Oxydation α-Picolinsäure liefert (B. 20, 1647):

```
     (1)                  (2)                  (3)                  (4)
CH₂—CH——CH₂         CH₂—CH——CH₂         CH₂—CH———CH₂        CH₂—CH———CH₂
 |  NCH₃ CH(OH) →  |  NH   CH(OH)     |  NCH₃  CO     →  |  NCH₃  COOH
CH₂—CH——CH₂         CH₂—CH——CH₂         CH₂—CH———CH₂        CH₂—CH———COOH
     (8)                  (7)                  (6)                  (5)
CH₂—CH₂—CH₂         CH=CH——CH₂          CH₂—CH———CH₂        CH₂—CH———CH₂
 |       COOH   ←  |       COOH   ←   |  N(CH₃)₂ COOH ←  |  JN(CH₃)₂ COOR
CH₂—CH₂—COOH        CH=CH——COOH         CH=CH———COOH        CH₂—CH———COOR
     (9)                  (10)                 (11)                 (12)
CH₂—CH——CH          CH₂—CH——CH₂         CH₂—CH———CH₂        CH₂—C———CH
 |  NCH₃ CH     →  |  NCH₃ CH₂     →  |  NH    CH₂    →     N     CH
CH₂—CH——CH₂         CH₂—CH——CH₂         CH₂—CH———CH₂        CH₃ CH===CH
```

c) *Die Umwandlung des Tropidins in Tropiliden oder Cycloheptatriën* (vgl. B. 31, 1542): Tropidin (1) addirt Jodmethyl, das Jodmethylat gibt mit feuchtem Silberoxyd behandelt Methyltropidiniumoxydhydrat (2), das sich beim Kochen mit Wasser in Methyltropidin oder Dimethylamidocycloheptadiën (3) umwandelt; letzteres gibt bei gleicher Behandlung wie Tropidin: Dimethyltropidiniumoxydhydrat (4) und Tropiliden oder Cycloheptatriën (5) (vgl. S. 19):

```
(1) CH₂—CH——CH        (2) CH₂——CH———CH          (3) CH₂—CH———CH
      NCH₃ CH    →       |  HON(CH₃)₂ CH    →       |  N(CH₃)₂ CH
    CH₂—CH   CH₂          CH₂ — CH ——— CH₂           CH₂—CH===CH

        (4) CH₂   CH———CH             (5) CH=CH—CH
            |  HON(CH₃)₃ CH    →                CH
            CH₂——CH====CH                CH₂—CH=CH
```

Aehnlich wurde Hydrotropidin zu Cycloheptadiën abgebaut; ebenso ist wahrscheinlich das Tropilen $C_7H_{10}O$ ein Cycloheptenon, während dem durch Abbau von Tropinonjodmethylat erhaltenen Körper $C_7H_8O$ die Formel eines Dihydrobenzaldehyds zukommt, da er durch Oxydation Dihydrobenzoësäure gibt (B. 31, 1542).

**Aufbau des Tropins:** Methyltropidin oder Dimethylamidocycloheptadiën (1) (S. 773) addirt 2HCl und bildet Hydrochlormethyltropidinchlorhydrat (2); dieses gibt mit Natronlauge unter Abspaltung von 1HCl: Tropidiniumchlormethylat (3), das bei der Destillation in Tropidin (4) und Chlormethyl zerfällt: Tropidin aber wird durch Addition von HBr und Erhitzen des so entstehenden Bromtropans (5) mit verd. Mineralsäure in Tropin (6) verwandelt (A. 326, 1 ff.):

```
(1) CH₂—CH———CH        (2) CH₂—CH——— CH          (3) CH₂   CH———CH
      N(CH₃)₂ CH   →         ClNH(CH₃)₂ CH   →       |  ClN(CH₃)₂ CH
    CH₂—CH====CH           CH₂—CHCl———CH₂           CH₂——CH———CH₂

(4) CH₂—CH——CH         (5) CH₂—CH —CH₂           (6) CH₂—CH— —CH₂
    |  NCH₃ CH     →           NCH₃ CHBr     →          N(CH₃) CH(OH)
    CH₂—CH   CH₂           CH₂—CH — CH₂              CH₂—CH    CH₂
```

Aehnlich ist das Methyltropan oder Dimethylamidocyclohepten in Tropan (S. 771) überführbar. Vervollständigt wurden diese Synthesen durch den Aufbau des Methyltropidins und Methyltropans aus dem Cycloheptatriën (Tropiliden) und Cyclohepten, die von dem synthetischen Suberon (S. 19) aus zugänglich sind (B. **34**, 129; A. **317**, 307).

$$\textbf{l-Cocaïn}\quad \begin{array}{l} CH_2-CH-\!\!-\!\!-CH.CO_2CH_3 \\ |\qquad \dot{N}CH_3\ \ \dot{C}H.O.COC_6H_5 \\ CH_2-\dot{C}H-\!\!-\!\!-\dot{C}H_2 \end{array}$$ F. 98°, linksdrehend,

ist in den Blättern von *Erythroxylon coca* enthalten. Es ist ein vorzüglich local anästhesirendes Mittel und findet als HCl-Salz Anwendung. Beim Erwärmen mit Salzsäure zerfällt es in Ecgonin (S. 774), Benzoësäure und Methylalkohol, beim Kochen mit Wasser in Benzoylecgonin und Methylalkohol. Umgekehrt kann das Cocaïn wieder aus Ecgonin, Benzoylecgonin und Ecgoninmethylester aufgebaut werden, indem man Ecgoninmethylester benzoylirt, oder Benzoylecgonin mit Methylalkohol esterificirt. Auf diese Weise lassen sich einige Nebenalkaloïde des Cocaïns: *Cinnamylcocaïn*, *Truxilline* (B. **22**, 783 Anm.) technisch verwerthen, die durch Spaltung Ecgoninmethylester und Ecgonin liefern (B. **22**, 2960, R. 953).

**Truxillsäuren** $\begin{array}{l} C_6H_5.CH_CH.CO_2H \\ C_6H_5.\dot{C}H_\dot{C}H.CO_2H \end{array}$ und $\begin{array}{l} C_6H_5.CH_CH.CO_2H \\ CO_2H.\dot{C}H_\dot{C}H.C_6H_5 \end{array}$ (vgl. S. 11) polymere Zimmtsäuren, Dizimmtsäuren wurden von Liebermann ebenso wie die Allozimmtsäure (S. 356) bei der Untersuchung der Nebenalkaloïde des Cocaïns entdeckt. Sie verwandeln sich bei der Destillation in gewöhnliche Zimmtsäure. α-Säure, F. 274°; β-Säure, F. 206°. Behandelt man die α-Säure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so geht sie in das Anhydrid (F. 191°) der γ-Truxillsäure, F. 228°, über (B. **22**, 126). Schmilzt man die β-Truxillsäure mit Kali, so geht sie in δ-*Truxillsäure*, F. 174°, über. Die β-Truxillsäure gibt bei der Oxydation mit $MnO_4K$: Benzil (B. **22**, 2254), eine Reaction, die im Verein mit der Unfähigkeit Brom zu addiren und der Beständigkeit der β-Truxillsäure gegen $MnO_4K$ in der Kälte für die erste oben gegebene Constitutionsformel spricht (B. **27**, 1410).

**d-Cocaïn**, F. 43—45°, findet sich in dem Gemenge der Cocaïnbasen in kleiner Menge (B. **23**, 926), synthetisch wird es aus d-Ecgonin (s. u.) gewonnen (B. **23**, 982). In der Benzoylgruppe substituirte Cocaïne s. B. **27**, 1874, 1880.

**Tropacocaïn**, *Benzoyl-ψ-tropin* $C_{15}H_{19}NO_2$, F. 49°, welches sich ebenfalls nur in kleinen Mengen in den Cocaalkaloïden findet, gibt durch Spaltung Benzoësäure und **ψ-Tropin**, F. 108°, Kp. 241°; letzteres scheint mit Tropin stereomer zu sein, da es auch aus Tropinon (S. 771) durch Reduction entsteht und durch Oxydation in dieses übergeht, auch kann das Tropin direct mittelst Natriumamylat in ψ-Tropin umgelagert werden. Durch Oxydation mit $MnO_4K$ gibt ψ-Tropin ψ-Tropigenin, welches ebenso wie Tropigenin (S. 771) bei der Oxydation Nortropinon liefert (B. **29**, 936, 1636, 2231).

Erwähnt sei ferner noch das im Rohcocaïn in geringer Menge ent-

haltene **Hygrin** $C_8H_{15}NO$, $Kp._{20}$ 92—94°, welches ein n-Methylpyrrolidinabkömmling ist, vielleicht

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH{-\!-}CH_2 \\ |\quad\ \ NCH_3\ CO \\ CH_2{-}CH_2\quad CH_3 \end{array}$$

, da es ein Oxim gibt und durch Oxydation in *Hygrinsäure* oder n-Methylpyrrolidinmonocarbonsäure (S. 622) übergeht (B. **28**, 578; **33**, 1160).

**l-Ecgonin**, *Tropincarbonsäure*

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH{-}\ CHCOOH \\ |\qquad NCH_3\ CH(OH) \\ CH_2{-}CH\ {-}CH_2 \end{array} + H_2O$$

, F. 205° (wasserfrei), ist, wie oben erwähnt, das basische Spaltungsproduct des l-Cocaïns. Durch Erwärmen mit Kalilauge geht l-Ecgonin in d-Ecgonin, F. 254°, über. Ester, Amide und Nitrile der Ecgonine s. B. **24**, 7; **26**, 962; Jodalkylate s. J. pr. Ch. [2] **65**, 91. Durch Oxydation mit $CrO_3$ liefern l- und d-Ecgonin: **l-Ecgoninsäure**, n-*Methylpyrrolidon-a-essigsäure* $CH_2{<}^{CO-NCH_3}_{CH_2-CHCH_2COOH}$, F. 117°, deren rac.-Form, F. 94°, auch aus Tropin mit $CrO_3$ neben der Tropinsäure (S. 771) entsteht und synthetisch aus β-Bromadipinsäure mit Methylamin gewonnen wird (B. **34**, 1818). Weitere Abbauproducte des Ecgonins siehe Schema S. 775.

*a*-**Ecgonin**

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH{-}\ {-}CH_2 \\ |\qquad NCH_3\ C(OH)COOH \\ CH_2{-}CH\ {-}CH_2 \end{array}$$

, F. 305°, welches mit Ecgonin stellungsisomer ist, wurde vom Tropinon (S. 771) aus durch Blausäureaddition und Verseifung des Cyanhydrins gewonnen (B. **29**, 2216).

**Anhydroecgonin** $C_9H_{13}NO_2$, F. 234°, (Constitutionsformel siehe das Schema Formel [3] (S. 775), entsteht durch Kochen von Ecgoninchlorhydrat mit Phosphoroxychlorid (B. **20**, 1221). Durch Reduction wird es in **Hydroecgonidin** $C_9H_{15}NO_2$, F. 200°, übergeführt.

Der Zusammenhang des Ecgonins mit dem Tropin folgt aus der von Einhorn entdeckten Umwandlung des Anhydroecgonins beim Erhitzen mit Salzsäure auf 280° unter Abspaltung von $CO_2$ in Tropidin (B. **23**, 1338). Der Uebergang zum Tropidin (S. 772) wird auch erzielt durch Umwandlung des Hydroecgonidinamids $(C_8H_{14}N)CONH_2$ mit KOBr in **Isotropylamin** $(C_8H_{14}N)NH_2$, welches beim Behandeln mit salpetriger Säure Tropidin liefert (B. **31**, 2655).

**Abbau und Aufbau des Ecgonins:** *Umwandlung des Ecgonins in Tropinon und Suberon:* Ueber die Stellung der Carboxylgruppe am Tropinring des Ecgonins (1) gibt die Oxydation mit Chromsäure zu Tropinon (2) einen Anhalt. Die dabei stattfindende $CO_2$-Abspaltung macht die Auffassung des Ecgonins als β-Oxysäure wahrscheinlich (B. **31**, 2655). Behandelt man das Anhydroecgonin (3) (s. o.) nach Umwandlung in den Ester mit Jodmethyl, so entsteht Anhydroecgoninesterjodmethylat (4); letzteres wird durch feuchtes Silberoxyd zunächst in Anhydroecgoninmethylbetaïn umgewandelt: dieses spaltet sich beim Kochen mit Alkali in Dimethylamin und Tropilidencarbonsäure oder δ-Cycloheptatriëncarbonsäure (5), F. 32° (Amid 125°) (S. **20**), dessen Constitution durch Reduction zu Suberancarbonsäure (6) und Ueberführung der letzteren über die Brom- bez. Oxysuberancarbonsäure (7) in Suberon (8) (S. **19**) bewiesen wurde (Willstätter B. **31**, 2498):

| (1) | (3) | (4) | (5) |
|---|---|---|---|
| $CH_2$—CH—CH.$CO_2H$ | $CH_2$—CH—$CHCO_2H$ | $CH_2$—CH——$CHCO_2R$ | CH=CH—$CHCO_2H$ |
| $NCH_3$ CH(OH) → | $NCH_3$ CH → | JN$(CH_3)_2$ CH → | CH |
| $CH_2$—CH—$CH_2$ | $CH_2$—CH—CH | $CH_2$—CH——CH | CH=CH—CH ↓ |
| (2) | (8) | (7) | (6) |
| $CH_2$—CH—$CH_2$ | $CH_2$—$CH_2$—$CH_2$ | $CH_2$—$CH_2$—C(OH)$CO_2H$ | $CH_2$—$CH_2$—$CHCO_2H$ |
| $NCH_3$CO | CO ← | $CH_2$ ← | $CH_2$ |
| $CH_2$—CH—$CH_2$ | $CH_2$—$CH_2$—$CH_2$ | $CH_2$—$CH_2$—$CH_2$ | $CH_2$—$CH_2$—$CH_2$ |

Aehnlich wie das Anhydroecgonin wurde auch das Hydroecgonidin abgebaut zur Hydrotropilidencarbonsäure oder Cycloheptadiëncarbonsäure (S. 20) (B. **30**, 702; **31**, 2501).

Der Umwandlung des Ecgonins (1) in Tropinon (2), welche einen neuen Uebergang vom Cocaïn zum Atropin herstellt, steht ein Aufbau des Ecgonins aus Tropinon gegenüber: das synthetisch aus Tropin darstellbare Tropinon (S. 771) wird durch Behandlung mit Na und $CO_2$ z. Th. in **racemisches Ecgonin** zurückverwandelt (B. **34**, 1457).

**Pelletierin** $C_9H_{15}NO$, **Iso-, Methyl-** und **Pseudopelletierin** (so genannt nach dem Chemiker Pelletier) wurde von Tanret in der Granatwurzelrinde (*Punica Granatum*) entdeckt. Näher untersucht wurde bisher nur das Pseudopelletierin von Ciamician und Silber, welche diese Base als eine nahe Verwandte der Tropinreihe erkannten.

**Pseudopelletierin**, *Methylgranatonin* (1), F. 48⁰, Kp. 246⁰, ist das Ringhomologe des Tropinons (S. 771); wie dieses bildet es eine Dibenzal- und Diisonitrosoverbindung, enthält daher die Gruppe $-CH_2.CO.CH_2-$ (C. 1899 I, 1292). Durch Reduction gibt es das dem Tropin entsprechende Alkamin: Methylgranatolin (2), das durch Chromsäure wieder zu Pseudopelletierin und weiterhin zu der der Tropinsäure (S. 771) entsprechenden Methylgranatsäure (3) oxydirt wird. Letztere ist mittelst der Jodmethylatmethode zu Suberinsäure abgebaut worden: Methylgranatsäureesterjodmethylat (4) wird durch Alkali zu Dimethylgranatsäure gespalten, deren Jodmethylat durch Alkali Homopiperylensäure (5) liefert, die durch Reduction mit Na-amalgam die *Suberinsäure* (6) gibt. — Andrerseits gibt das Methylgranatolin durch Reduction mit HJ + Phosphor Methylgranatanin (7) (welches besser aus Methylgranatonin (1) direkt durch elektrolytische Reduction (C. 1902 I, 1234) gewonnen wird) und Granatanin (8) und das Granataninchlorhydrat liefert durch Zinkstaubdestillation *α-Propylpyridin* (9) oder Conyrin (S. 719):

| (2) | (1) | (3) |
|---|---|---|
| $CH_2$—CH—$CH_2$ | $CH_2$—CH—$CH_2$ | $CH_2$—CH——$CH_2$ |
| $CH_2$ $NCH_3$ CHOH → | $CH_2$ $NCH_3$ CO → | $CH_2$ $NCH_3$ COOH |
| $CH_2$—CH—$CH_2$ | $CH_2$—CH—$CH_2$ | $CH_2$—CH——COOH ↓ |
| (6) | (5) | (4) |
| $CH_2$—$CH_2$—$CH_2$ | CH=CH—$CH_2$ | $CH_2$—CH——$CH_2$ |
| $CH_2$ COOH ← | $CH_2$ COOH ← | $CH_2$ JN$(CH_3)_2$ COOR |
| $CH_2$—$CH_2$—COOH | CH=CH—COOH | $CH_2$—CH——COOR |
| (7) | (8) | (9) |
| $CH_2$—CH—$CH_2$ | $CH_2$—CH—$CH_2$ | CH—C——$CH_2$ |
| → $CH_2$ $NCH_3$ $CH_2$ → | $CH_2$ NH $CH_2$ → | CH N $CH_2$ |
| $CH_2$—CH—$CH_2$ | $CH_2$—CH $CH_2$ | CH=CH $CH_3$ |

Wie Tropinon in Dihydrobenzaldehyd (S. 772), so wird das Pseudopelletierin durch Jodmethylatspaltung in Dihydroacetophenon übergeführt (B. **29**, 481, 2972; C. 1899 II, 808, 828; 1900 I, 140).

## Cinchoningruppe.

**Chinabasen.** Von verschiedenen, besonders in Bolivia und Peru vorkommenden Cinchonaarten: *Cinchona Calisaya, C. lancifolia. C. Pitayensis* u. a. *Rubiaceen*, stammt die sog. Chinarinde *(cortex Chinae)* her, die ausser einem Gerbstoff und der *Chinasäure* (S. 392) eine Reihe von Basen enthält, von denen folgende die wichtigsten sind:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chinin . . | $C_{20}H_{24}N_2O_2$ | Conchinin (Chinidin) | $C_{20}H_{24}N_2O_2$ |
| Cinchonin | $C_{19}H_{22}N_2O$ | Cinchonidin | $C_{19}H_{22}N_2O$. |

Als Begleiter des Cinchonins sei ferner noch das Hydrocinchonin oder Cinchotin $C_{19}H_{24}N_2O$ erwähnt (A. 300, 42; M. 20, 425).

**Chinin** $CH_3O.C_9H_5N.C_{10}H_{15}(OH)N + 3H_2O$, F. 117° (wasserfrei), bildet aus Alkohol und Aether krystallisirt seideglänzende Nadeln. Das Chinin wurde 1820 von Pelletier und Caventou entdeckt und ist eines unserer werthvollsten Heilmittel, besonders gegen intermittirende Fieber, wie Malaria, Sumpf- und Wechselfieber, ein Antidot gegen manche durch Mikroorganismen veranlasste Infectionen[1]). Es findet sich in der sog. Königsrinde, der gelben Calisayarinde bis zu 2 und 3 pct., reagirt alkalisch, schmeckt bitter und bildet als zweisäurige Basen primäre und secundäre Salze.

Von diesen Salzen finden namentlich das neutrale Sulfat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2SO_4H_2 + 8H_2O$ und das primäre HCl-Salz $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + 2H_2O$ in der Medicin Anwendung. Ersteres bildet lange glänzende Nadeln und verwittert an der Luft zu einem weissen Pulver. Es löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure; die Lösung zeigt schön blaue Fluorescenz.

Fügt man zu der Lösung eines Chininsalzes Chlor- oder Bromwasser und dann Ammoniak, so entsteht ein grüner Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak mit smaragdgrüner Farbe löst. Durch alkohol. Jodlösung wird aus der essigsauren Lösung des Sulfates $4Ch.3SO_4H_2.2HJJ_4 + 6H_2O$ gefällt, Herapathit genannt, der in goldglänzenden, smaragdgrünen Tafeln krystallisiert und das Licht ähnlich wie Turmalin polarisirt.

Das Chinin ist ein ditertiäres Diamin und bildet mit Methyljodid die Jodide $C_{20}H_{24}N_2O_2,CH_3J$ nnd $C_{20}H_{24}N_2O_2,2CH_3J$, von denen ersteres beim Kochen mit Kalilauge das sog. Methylchinin $C_{22}H_{23}(CH_3)N_2O_2$ giebt. Jodaethylverbindungen s. B. 26, 1968.

**Cinchonin** $C_9H_6N.C_{10}H_{15}(OH)N$ begleitet das Chinin und findet sich namentlich in der grauen Chinarinde *(Cinchona Huanaco)* und zwar bis 2,5 pct. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Prismen, sublimirt im H-Strom in Nadeln und schmilzt bei 255°. Gleich dem

[1]) Grundzüge der Arzneimittellehre von C. Binz, 12. Aufl. 1894. S. 207.

Chinin wirkt es fiebervertreibend, aber in geringerem Grade. Durch Erhitzen mit amylalkoholischem Kali wird das Cinchonin in das wahrscheinlich stereomere Cinchonidin (s. o.), F. 201°, umgewandelt (B. **29**, 2185).

Durch starke Mineralsäuren wird das Cinchonin in verschiedene andere isomere Basen: *Isocinchonine* umgewandelt. Bemerkenswerth ist besonders die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf das Cinchonin bei gew. Temperatur. Dabei findet neben einander Bildung von Hydrohalogencinchonin und $\alpha$-Isocinchonin statt, und zwar steht die Umwandlungsgeschwindigkeit bei HCl-, HBr- und HJ-Säure im Verhältniss von 1:400:20000 (M. **20**, 571, 585; **22**, 171, 253).

Das Cinchonin und das Chinin sind gleichartig gebaut, beide enthalten eine Hydroxylgruppe; das Chinin enthält ausserdem noch eine Methoxylgruppe, es ist Methoxycinchonin:

Cinchonin $= C_{19}H_{21}(OH)N_2$ Chinin $= C_{19}H_{20}(OCH_3)(OH)N_2$.

Mit Essigsäureanhydrid erhitzt bilden sie Acetylderivate. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wird im Chinin die Methylgruppe unter Bildung von Apochinin $C_{19}H_{20}(OH)_2N_2$ abgespalten.

**Aufspaltung von Cinchonin und Chinin:** Kocht man Cinchonin (1) und Chinin mit Essigsäure, so wird die Bindung des Kohlenstoffatoms, an dem die Hydroxylgruppe steht, mit dem einen Stickstoffatom gelöst, das sich dabei in eine Imidogruppe verwandelt, während die C(OH)-Gruppe in eine Ketongruppe übergeht. Aus dem Cinchonin entsteht das isomere Cinchotoxin (2), F. 59°, das ebenso wie das entsprechende Chinotoxin sehr giftig ist, aber keine antipyretischen Eigenschaften mehr besitzt. Das Cinchotoxin gibt ein Methylderivat (4), dessen Jodmethyladditionsproduct mit dem Jodmethylat des sog. Methylcinchonins identisch zu sein scheint. Das sog. Methylcinchonin wurde durch Addition von Jodmethyl an Cinchonin (3) und Abspaltung von Jodwasserstoff durch Kochen mit Alkali oder verd. Essigsäure erhalten (B. **37**, 1674).

Auf Grund dieser Beobachtungen fassen v. Miller und Rohde (B. **28**, 1056) das Cinchonin, das, wie weiter unten dargelegt ist, einen Chinolinring enthält, als die Verbindung von Chinolin mit einem Piperidinring auf. Die am N-Atom des Piperidinringes haftende Gruppe $-CH_2.\dot{C}(OH).CH_2-$ ist mit der einen Methylengruppe an das $\gamma$-Kohlenstoffatom des Piperidinkerns, mit der anderen an das $\gamma$-Kohlenstoffatom des Chinolinkerns gekettet (vgl. indessen B. **33**, 3214):

```
(1)  CH=CH2                                  (2)  CH=CH2
     .                                             .
    /CH —CH2—\                                    /CH —CH2\
CH<—CH2—CH2——>N                 ——→          CH<—CH2—CH2—>NH
    \CH2—C(OH)/——CH2C9H6N                         \CH2—CO——CH2C9H6N

(3)  CH=CH2                                  (4)  CH=CH2
     .                                             .
    /CH —CH2—\                                    /CH —CH2\
CH<—CH2—CH2——>N(JCH3)           ——→          CH< CH2—CH2 >N(CH3)
    \CH2—C(OH)/— —CH2C9H6N                        \CH2—CO——CH2C9H6N
```

Von den zahlreichen anderen Abbaureactionen des Cinchonins und des Chinins seien die folgenden hervorgehoben:

**Oxydation von Cinchonin und Chinin:** Cinchonin gibt mit $MnO_4K$: Cinchotenin $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$, F. 197°, eine Oxycarbonsäure, die sich ebenso zu einem Ketonimid aufspalten lässt, wie das Cinchonin selbst. Bei

der Bildung des Cinchotenins unter Auftreten von *Ameisensäure* geht wahrscheinlich eine Vinylgruppe in Carboxyl über. In Uebereinstimmung damit steht die Addition von 2 Bromatomen, 1 Mol. HCl, HBr oder HJ an Cinchonin und Chinin; mit Brom verbinden sich Chinin und Cinchonin zu Dibromiden, welche mit Alkali: Monobromchinin und -cinchonin und weiterhin Dehydrochinin und -cinchonin $C_{20}H_{22}N_2O_2$ und $C_{19}H_{20}N_2O$ liefern (B. **19**, 2856; J. pr. Ch. [2] **69**, 193). Ueber Addition von schwefliger Säure an Chinin und Conchinin s. B. **35**, 2980. — Durch stärkere Oxydation mit $MnO_4K$ entstehen aus Cinchonin und Chinin: Cinchoninsäure, Chininsäure und weiterhin *α,β,γ-Pyridintricarbonsäure* oder *Carbocinchomeronsäure* (S. 728). Hieraus folgt, dass Cinchonin und Chinin γ-Chinolinderivate sind. Durch Oxydation mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure liefern Cinchonin (1) und Cinchotenin neben Cinchoninsäure (3): Cincholoiponsäure (5) (λοιπός übrig) $C_8H_{13}NO_4 + H_2O$, F. 125—127° u. Z., die wahrscheinlich eine Hexahydrohomocinchomeronsäure $C_5H_9N(CH_2COOH)(COOH)$ ist (B. **28**, 12; **29**, R. **843**; **30**, 1326). Die Cincholoiponsäure (5) tritt auch bei Anwendung von Chromsäure unter den Oxydationsproducten des Chinins (2) neben Chininsäure, einer Methoxy-γ-chinolincarbonsäure (4), auf.

| | | | |
|---|---|---|---|
| (1) $C_9H_6N.C_{10}H_{15}(OH)N$ | → | (3) $C_9H_6N.CO_2H$ . . . | γ-Chinolincarbonsre. Cinchoninsäure. |
| (1) und (2) | ⇉ | (5) $C_6H_{11}N(CO_2H)_2$ . . | Cincholoiponsäure. |
| (2) $CH_3O.C_9H_5NC_{10}H_{15}(OH)N$ | → | (4) $(CH_3O)C_9H_5NCO_2H$ | Methoxy-γ-chinolincarbonsre, Chininsre. |

Die Auffassang der Cincholoiponsäure als Hexahydrohomocinchomeronsäure oder Piperidin-γ-essig-β-carbonsäure wird durch die Jodmethylat-Spaltung der Ester dieser Säure gestützt, welche analog derjenigen von Hexahydrocinchomeronsäure (S. 735) verläuft (C. 1901 I, 223):

```
J(CH3)2N—CH2—CHCO2R            (CH3)2N CH2——CHCO2H              CH2.CHCO2H
 |        |               →     |/       |               →          |
 CH2.CH2.CHCH2CO2R              CH.CH2.CHCH2CO2H           COOH.CH2CHCH2CO2H
Methylcincholoipon-            Dimethylamino-R-pen-          Methandiessig-
esterjodmethylat               tanessigcarbonsäure           α-propionsre
```

Andrerseits ist das Cinchonin durch Chromsäureoxydation auch in Cinchoninsäure und Merochinen (von μέρος, Theil) gespalten worden. Dieses letztere entsteht auch durch hydrolytische Spaltung mittelst Phosphorsäure bei 170—180° aus Cinchen und Chinen (s. u.) neben Lepidin oder γ-Methylchinolin und p-Methoxylepidin. Merochinen wird durch Erhitzen mit Sublimat und Salzsäure in β-Aethyl-γ-methylpyridin, durch Oxydation in Cincholoiponsäure umgewandelt: es ist wahrscheinlich zu betrachten als β-Vinyl-γ-piperidinessigsäure (B. **30**, 1326).

Lepidin und Methoxylepidin entstehen auch beim Schmelzen von Cinchonin und Chinin mit Alkalien (B. **23**, 2675).

**Abbau von Cinchonin- und Chininchlorid:** Behandelt man Cinchonin und Chinin mit $PCl_5$, so entstehen *Cinchoninchlorid* und *Chininchlorid*, welche mit alkoholischem Kali gekocht *Cinchen* und *Chinen* geben. Letztere Verbindungen bilden beim längeren Kochen mit conc. Bromwasserstoffsäure durch Abspaltung von Ammoniak und bez. auch Brommethyl und Aufnahme von Wasser: *Apocinchen* und *Apochinen* (J. pr. Ch. [2] **61**, 1):

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_9H_6N.C_{10}H_{15}(OH)N$ | Cinchonin | $(CH_3O)C_9H_5N.C_{10}H_{15}(OH)N$ | Chinin |
| ↓ $C_9H_6N.C_{10}H_{15}ClN$ | . Cinchoninchlorid | $(CH_3O)C_9H_5N.C_{10}H_{15}ClN$ | . Chininchlorid |
| ↓ $C_9H_6N.C_{10}H_{14}N$ | . . Cinchen | $(CH_3O)C_9H_5N.C_{10}H_{14}N$ | . . Chinen |
| ↓ $C_9H_6N.C_{10}H_{13}O$ | . . Apocinchen | $(HO)C_9H_5N.C_{10}H_{13}O$ | . Apochinen. |

Apochinen geht mit Chlorzinkammoniak auf 250° erhitzt in Amidoapocinchen über, aus dem man durch Vermittlung der Diazoverbindung Apocinchen selbst erhält. Da sich auch Cinchonidin in Cinchen, und Chinidin in Chinen umwandeln lassen, so leiten sich die vier Chinaalkaloïde: Cinchonin, Chinin, Cinchonidin und Chinidin (S. 776) vom Cinchen ab (Königs B. **27**, 903). Dagegen erhält man aus den Chloriden der 4 Alkaloïde: Chinchonin- und Cinchonidinchlorid, Chinin- und Chinidinchlorid durch Reduction unter Ersatz der Cl-Atome durch H vier verschiedene Desoxyverbindungen: *Desoxycinchonin* und *-cinchonidin, Desoxychinin-* und *-chinidin.* Die Isomerie der beiden Alkaloïdpaare scheint daher durch die Asymmetrie des tertiären C-Atoms, an welchem sich das Hydroxyl befindet, hervorgerufen zu sein (B. **29**, 372).

**Abbau des Apocinchens zu γ,o-Oxyphenylchinolin:** Das Apocinchen ist ein Phenol, sein Aethylaether (1) lässt sich schrittweise oxydiren zu *Aethylapocinchensäure* (2), dem Lacton der *Aethylapocinchenoxysäure* (3) und *Chinolinphenetoldicarbonsäure* (4), die sehr leicht ein inneres Anhydrid bildet, also die $CO_2H$-Gruppen in o-Stellung enthält. Die Aethylapocinchensäure spaltet mit concentrirter Bromwasserstoffsäure gekocht $CO_2$ und $C_2H_5Br$ ab, indem sie in *Homoapocinchen* (5) übergeht, das *Aethylhomoapocinchen* (6) wird mit $MnO_2$ und Schwefelsäure zu *Aethylhomoapocinchensäure* (7) oxydirt. Erhitzt man aethylhomoapocinchensaures Silber, so entsteht *γ-Chinolinphenetol* (8), welches mit Bromwasserstoffsäure das *γ-Chinolinphenol* (9) selbst liefert. Das Apocinchen ist daher sehr wahrscheinlich γ,2-**Oxy**-3,4-**diaethylphenylchinolin** und das Apochinen demgemäss γ,2-**Oxy**-3,4-**diaethylphenyloxychinolin** (J. pr. Ch. [2] **61**, 1):

$$\overset{(1)}{C_9H_6N.C_6N_2}\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\OC_2H_5\end{cases} \rightarrow \overset{(2)}{C_9H_6N.C_6H_2}\begin{cases}CO_2H\\CH_2.CH_3\\OC_2H_5\end{cases} \rightarrow \overset{(3)}{C_9H_6N.C_6H_2}\begin{cases}CO\text{———}\\CH(CH_3)\end{cases}\!\!>O \; \begin{cases}\\ \\OC_2H_5\end{cases}$$

$$\downarrow \overset{(4)}{C_9H_6N.C_6H_2}\begin{cases}COOH\\COOH\\OC_2H_5\end{cases} \qquad \downarrow \overset{(5)}{C_9H_6N.C_6H_3}\begin{cases}CH_2.CH_3\\OH\end{cases} \rightarrow \overset{(6)}{C_9H_6N.C_6H_3}\begin{cases}CH_2CH_3\\OC_2H_5\end{cases}$$

$$\overset{(9)}{C_9H_6N.C_6H_4OH} \rightarrow \overset{(8)}{C_9H_6N.C_6H_4.OC_2H_5} \rightarrow \downarrow \overset{(7)}{C_9H_6N.C_6H_3}\begin{cases}CO_2H\\OC_2H_5\end{cases}$$

Eine Vorstellung über die Bildung des γ,2-Oxy-3,4-diaethylphenylchinolins oder Apocinchens (3) durch Hydrolyse des Cinchens (1) vermag man unter Annahme obiger Cinchoninformel (S. 777) an der Hand folgenden Schemas zu gewinnen:

```
(1)  CH═CH2                              ⎡ (2) CH═CH2              ⎤ (3) CH2—CH3
     ·                    +H2O           ⎢     ·                   ⎥     ·
    ⁄CH—CH2⟍              —NH3           ⎢    ⁄CH—CHO              ⎥    ⁄C════C(OH)⟍
CH—CH2—CH2—N            ———→            ⎢CH—CH═CH2            →   ⎥ C—CH2—CH3      ⟩CC9H6N.
    ⟍CH2—C≡≡CHC9H6N                      ⎣   ⟍CH2—CH═CHC9H6N      ⎦  ⟍CH————CH⁄
```

Die Umlagerung des hypothetischen Zwischenproductes (2) in das Phenylchinolinderivat würde eine Analogie in den Uebergängen der olefinischen Terpene (S. 402) in aromatische Körper finden, z. B. der Bildung von Isopul-

egol aus Citronellal (S. 404) u. a. m.; nähere Auskunft über das Zwischenproduct dürfte die Spaltung des Methylcinchens (S. 777) mit Jodmethyl und Alkali geben (vgl. A. **277**, 277).

**Aufbau des γ,o-Oxyphenylchinolins,** identisch mit dem *γ-Chinolinphenol* aus Apocinchen. Diese Synthese setzt die Synthese der Salicylsäure voraus. *Salicylsäurediaethylaether* (1), Essigester und Natrium geben o-*Aethoxybenzoylessigester* (2), der durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in o-*Aethoxyacetophenon* (3) übergeht. Letzteres wird bei der Behandlung mit Essigester und trockenem Natriumaethylat in o-*Aethoxybenzoylaceton* (4) umgewandelt, aus dem beim Erwärmen mit Essigsäure und Anilin o-*Aethoxybenzoylacetonmonanil* (5) entsteht. Behandelt man das Anil mit conc. Schwefelsäure, so condensirt es sich zu *γ,o-Aethoxyphenylsulfosäurechinaldin* (6). Durch Kochen der Sulfosäure mit conc. Bromwasserstoffsäure wird das *γ,o-Oxyphenylchinaldin* (7) erhalten, dessen *Benzylidenverbindung* (8) mit Kaliumpermanganat zu *γ,o-Oxyphenylchinaldinsäure* (9) oxydirt wird. Bei 250⁰ spaltet sich die γ,o-Oxyphenylchinaldinsäure in $CO_2$ und **γ,o-Oxyphenylchinolin** (10) identisch mit dem γ-Chinolinphenol aus Apocinchen (B. **27**, 3035):

(1) $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2C_2H_5\\ [2]OC_2H_5\end{cases}$ → (2) $C_6H_4\begin{cases}CO.CH_2.CO_2C_2H_5\\ OC_2H_5\end{cases}$ → (3) $C_6H_4\begin{cases}CO.CH_3\\ OC_2H_5\end{cases}$ → (4) $C_6H_4\begin{cases}CO.CH_2.CO.CH_3\\ OC_2H_5\end{cases}$ —

↓

(5) $C_6H_4.OC_2H_5$ / $\dot{C}O-CH_2$ / $C_6H_5-N\;\; \dot{C}CH_3$ ⟶ (6) $(SO_3H)C_6H_3(OC_2H_5)$ / $C_6H_4<\dot{C}=CH$, $N-\dot{C}CH_3$ ⟶ (7) $C_6H_4OH$ / $C_6H_4<\dot{C}=CH$, $N=\dot{C}CH_3$

↓

(8) $C_6H_4.OH$ / $C_6H_4<\dot{C}=CH$, $N=\dot{C}CH:CHC_6H_5$ ⟶ (9) $C_6H_4OH$ / $C_6H_4<\dot{C}=CH$, $N=\dot{C}CO_2H$ ⟶ (10) $C_6H_4[2]OH$ / $C_6H_4<\dot{C}=CH$, $N=\dot{C}H$.

**Strychnosbasen.** In den Krähenaugen oder Brechnüssen, den Samen von *Strychnos nux vomica* und den Ignatiusbohnen, den Samen von *Strychnos Ignatii*, finden sich zwei sehr giftige Basen, das Strychnin und das Brucin (1818 und 1819 von Pelletier und Caventou entdeckt), deren Constitution noch nicht genügend aufgeklärt ist.

**Strychnin** $C_{21}H_{22}N_2O_2$, F. 284⁰, Kp.5 270⁰ (B. **19**, R. 30), linksdrehend, reagirt alkalisch, schmeckt äusserst bitter und erregt Starrkrampf. Strychnin ist eine einsäurige, tertiäre Aminbase, es addirt Halogenalkyle (A. **304**, 49); das zweite N-Atom steht mit einer CO-Gruppe in Laktambindung. Es geht dies hervor aus der Umwandlung des Strychnins (1) durch Erwärmen mit Natriumalkoholatlösung in Strychninsäure (2) $C_{21}H_{24}N_2O_3$, welche beim Kochen mit Säuren wieder Strychnin bildet. Behandelt man Strychninjodmethylat (3) mit feuchtem Silberoxyd, so entsteht Methylstrychnin (4), das sich als *Strychninsäuremethylbetaïn* erweist, da es auch aus dem Silbersalz des Strychninsäurejodmethylates entsteht; es findet also hier ein Bindungswechsel der Carboxylgruppe vom einen zum anderen N-Atom, von der Laktam- zur Betaïnbindung statt:

(1) $(C_{20}H_{22}O)\begin{cases}\equiv N\\ -CO\\ \equiv \dot{N}\end{cases}$ ⇄ (2) $(C_{20}H_{22}O)\begin{cases}\equiv N\\ -COOH\\ \equiv NH\end{cases}$; (3) $(C_{20}H_{22}O)\begin{cases}\equiv N(CH_3)J\\ -CO\\ \equiv \dot{N}\end{cases}$ → (4) $(C_{20}H_{22}O)\begin{cases}\equiv N(CH_3)>O\\ -CO-\\ \equiv NH\end{cases}$

Durch Erhitzen mit Barytwasser auf 135—140⁰ geht Strychnin in die mit der Strychninsäure isomere und ihr ähnliche Isostrychninsäure über, welche

indessen nicht mehr Strychnin regenerirt. Durch Reduction des Strychnins mit HJ-Säure und Phosphor entsteht Desoxystrychnin $(C_{20}H_{26}N)\!<\!{}^{CO}_{\dot{N}}$, welches noch Laktam ist, während Electrolyse Tetrahydrostrychnin $(C_{20}H_{22}NO)\!<\!{}^{CH_2OH}_{NH}$ bez. Strychnidin $(C_{20}H_{22}NO)\!<\!{}^{CH_2}_{\dot{N}}$, also Reduction der Laktamgruppe ergibt. Durch weitere Reduction wird auch das zweite O-Atom, welches aetherartig (Diphenylenoxyd?) gebunden sein muss, eliminirt; es entstehen Dihydrostrychnolin $C_{21}H_{28}N_2$ und Strychnolin $C_{21}H_{26}N_2$. Umwandlungsproducte des Strychnins, welche nicht mehr den Laktamring enthalten, erinnern in ihrem Verhalten an die Tetrahydrochinoline (S. 748). Durch Einwirkung von Salpetersäure sind aus Strychnin verschiedene Nitroderivate und weiterhin Pikrinsäure sowie eine als *Dinitrodioxychinolin* aufgefasste Säure erhalten worden (Tafel A. **301**, 285).

**Brucin** $C_{21}H_{20}(OCH_3)_2N_2O_2 + 4H_2O$, F. 178° (wasserfrei), linksdrehend, wirkt ähnlich aber schwächer als Strychnin. Es löst sich in conc. Salpetersäure mit rother Farbe, welche beim Erwärmen in Gelb und nach Zusatz von Zinnchlorür in Violett übergeht. Wird durch Natriumalkoholat analog dem Strychnin in Brucinsäure $C_{20}H_{21}(OCH_3)_2O(COOH)$ umgewandelt, die schon beim Kochen mit Wasser Brucin wiederbildet. Brucin enthält zwei Methoxylgruppen und ist vielleicht ein Dimethoxystrychnin; durch electrolytische Reduction wird es ähnlich dem Strychnin in Tetrahydrobrucin $[C_{20}H_{20}(OCH_3)_2ON]\!<\!{}^{CH_2OH}_{NH}$ und Brucidin $[C_{20}H_{20}(OCH_3)_2ON]\!<\!{}^{CH_2}_{\dot{N}}$ übergeführt (A. **304**, 24; vgl. a. B. **18**, R. 73; **20**, 460, 813; **34**, 3291).

**Veratrumalkaloïde** finden sich neben Veratrumsäure (S. **290**) in der weissen Niesswurzel von *Veratrum album* und im Sabadillsamen, *Veratrum sabadilla*. Das **krystallisirte Veratrin** (B. **26**, R. 284) oder **Cevadin** $C_{32}H_{49}NO_9$, F. 202°, krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. Krystallalkohol, löst sich in conc. $SO_4H_2$ mit gelber Farbe, die allmählich blutroth wird. Durch alkohol. Kali wird es in **Cevin** $C_{27}H_{43}NO_8$ und Tiglinsäure $C_5H_8O_2$ (s. Bd. I) gespalten (B. **32**, 800); C. 1902 I, 1155). Das Cevadin enthält eine freie OH-Gruppe: $C_{27}H_{41}NO_6(OH)(O.COC_4H_7)$, das Cevin zwei OH-Gruppen $C_{27}H_{41}NO_6(OH)_2$; das N-Atom ist wahrscheinlich tertiär gebunden (B. **37**, 1946).

## Morphin- und Isochinolingruppe der Pflanzenalkaloïde.

**Opiumbasen.** Im Opium, dem eingetrockneten Milchsafte der grünen Samenkapseln des Mohns, *Papaver somniferum*, finden sich neben Meconsäure und Meconin (S. 299) eine Reihe von Basen, von denen erwähnt seien:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Morphin | $C_{17}H_{19}NO_3$ | (9 pct.) | Papaverin | $C_{20}H_{21}NO_4$ | (0,8 pct.) |
| Codeïn | $C_{18}H_{21}NO_3$ | (0,3 pct.) | Narcotin | $C_{22}H_{23}NO_7$ | (5 pct.) |
| Thebaïn | $C_{19}H_{21}NO_3$ | (0,4 pct.) | Narceïn | $C_{23}H_{27}NO_8$ | (0,2 pct.) |

Die Constitution von *Papaverin*, *Narcotin* und *Narceïn* ist aufgeklärt. Weniger sicher ist die Natur der Hauptbase des Opiums: des Morphins und seiner Verwandten, Codeïn und Thebaïn, erkannt, diese sind sehr wahrscheinlich keine Isochinolinderivate, werden aber doch im Zusammenhange mit den anderen

Opiumbasen abgehandelt, deren medicinisch wichtigste das Morphin ist.

**Morphin** $C_{17}H_{17}NO(OH)_2 + H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen, schmeckt bitter und wirkt in geringen Mengen schlaferregend. Es reagirt alkalisch und stellt eine tertiäre einsäurige Base dar. Sein officinelles HCl-Salz $C_{17}H_{19}NO_3.HCl + 3H_2O$, *Morphinum hydrochloricum*, bildet seideglänzende feine Nadeln, findet vielfache Anwendung als schmerzstillendes, schlaferregendes Mittel.

Die Lösungen des Morphins und seiner Salze werden durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt; die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch wenig Salpetersäure blutroth gefärbt. Morphin ist leicht oxydirbar, wobei sich 2 Mol. unter Austritt von 2 H-Atomen zu **Pseudomorphin** $(C_{17}H_{18}NO_3)_2$ vereinigen (A. **294**, 206). Morphin enthält 2 Hydroxyle und verhält sich wie ein Phenolalkohol, indem es Salze mit nur einem Metallatom, aber Diacidylderivate liefert: Diacetylmorphin ist unter dem Namen *Heroïn* officinell. Mit Phosphorhaloïden erhält man Chlormorphid $C_{17}H_{17}Cl(OH)O$ und Brommorphid (C. 1900 II, 340). Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert Morphin: Phenanthren (s. S. 783 Constitutionsformel) neben einem Gemenge zweier Basen (B. **34**, 1162).

**Apomorphin** $C_{17}H_{17}NO_2$ entsteht aus Morphin beim Erhitzen mit conc. HCl-Säure auf **140—150°**. Sein Chlorhydrat: *Apomorphinum hydrochloricum* findet als die Schleimabsonderung beförderndes Mittel Verwendung. Apomorphin, welches aus Morphin durch $H_2O$-Abspaltung und Umlagerung entsteht, enthält 2 OH-Gruppen; sein Dimethylaether wurde durch Jodmethylat-Spaltung des N-Ringes zu Dimethylapomorphimethin $C_{14}H_7(OCH_3)_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$, 3,4-Dimethoxy-vinylphenanthren $C_{14}H_7(OCH_3)_2.CH:CH_2$ und letzteres durch Oxydation zu 3,4-Dimethoxyphenanthrencarbonsäure $C_{14}H_7(OCH_3)_2COOH$ abgebaut (B. **35**, 4377).

**Codeïn, Methylmorphin** $C_{17}H_{17}NO(OCH_3)(OH)$, F. **150°**, ist im Opium enthalten und kann aus Morphin mit Kalihydrat und Methyljodid, mit Diazomethan oder mit Methylsulfat (B. **14**, 1413; C. 1899 II, 408) erhalten werden. Codeïnjodmethylat gibt durch Erhitzen mit Alkali das sog. **α-Methylmorphimethin**, F. 118°. Dieses wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid gespalten in die Acetylester von Oxaethyldimethylamin und 4-Oxy-3-methoxyphenanthren, *Methylmorphol* (s. S. 783); die Constitution des Morphols oder 3,4-Dioxyphenanthrens wird durch seine Oxydation zu Morpholchinon (Dioxyphenanthrenchinon) und weiterhin zu Phtalsäure, sowie durch den Aufbau des Dimethylmorphols (3,4-Dimethoxyphenanthrens) aus 2,3,4-Amidodimethoxy-α-phenylzimmtsäure (vgl. S. 558, 559) bewiesen (B. **33**, 1810, 1824). — Andrerseits wird bei der Spaltung des Methylmorphimethinjodmethylats durch alkohol. Alkali neben Trimethylamin Morphenol $\begin{matrix}CH.C_6H_3\\ \vdots \\ CH.C_6H_2(OH)\end{matrix}\!\!>O$, ein Diphenylenoxyd-artiges Phenanthrenderivat, erhalten (B. **33**, 352; **34**, 2722).

Durch Permanganat in Acetonlösung oder durch Chromsäuremischung in der Wärme wird Codeïn zu Codeïnon $C_{18}H_{19}NO_3$ oxydirt, dessen Oxim-bildende Ketongruppe aus der alkohol. OH-Gruppe des Morphins (s. oben) entsteht. Im Gegensatz zum Codeïn und in Analogie zum Thebaïn wird Codeïnon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid direct gespalten in die Acetylester des Ox-

aethylmethylamins und 3-Methoxy-4,6-dioxyphenanthrens; auch wird Codeïnon durch Kochen mit verd. Salzsäure in Thebenin, durch rauch. Salzsäure in Morphothebaïn umgewandelt. Dadurch ist die nahe Verwandtschaft von Morphin, Codeïn und Thebaïn bewiesen, welche in dem Formelschema (s. u.) zum Ausdruck kommt (B. **36**, 3067).

**Thebaïn** $C_{17}H_{15}NO(OCH_3)_2$ silberglänzende Tafeln, F. 193°, wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Acetylester des Oxaethylmethylamins und des 3,6-Dimethoxy-4-oxyphenanthrens, *Thebaols*, gespalten. Das Thebaïn erweist sich hiernach als der Methylaether der *Enol*form des Codeïnons. Das Thebaol, bez. das 3-4,6-Trimethoxyphenanthren ist durch Synthese aus 2-Amino-3,4-dimethoxy-α-(p-methoxyphenyl)zimmtsäure aufgebaut worden (vgl. Phenanthrensynthesen S. 559) (B. **35**, 4400).

Andrerseits wird die tertiäre Base Thebaïn durch Kochen mit verd. Salzsäure in die sekundäre Base Thebenin $C_{17}H_{15}NO(OH)(OCH_3)$ umgewandelt, welche durch Behandlung mit Jódaethyl und darauffolgende Spaltung mit Kalilauge in Methyldiaethylamin und Thebenol $C_{16}H_{10}O(OH)(OCH_3)$ zerlegt wird; letzterer gibt durch Zinkstaubdestillation Pyren (S. 568). Auch aus Thebenin entsteht durch Zinkstaubdestillation Pyren, neben der Base Thebenidin $C_{15}H_9N$, die dem Phenanthridin (S. 757) ähnelt (B. **34**, 767). Durch Kochen mit conc. Salzsäure wird Thebaïn, ebenfalls unter Umlagerungen, in das sog. Morphothebaïn $C_{17}H_{15}NO(OH)(OCH_3)$ übergeführt (B. **30**, 1357; **32**, 168, 746; **33**, 1816).

## Abbau des Morphins, Codeïns und Thebaïns:

$CH—C_6H_2\{[3]OH, [4]O——CH_2$ ‖ $CH—C_6H_6\{[5]N(CH_3)—CH_2, [6]OH$ — Morphin

$\xrightarrow[JCH_3]{KOH}$

$CH—C_6H_2\{[3]OCH_3, [4]O——CH_2$ ‖ $CH—C_6H_6\{[5]N(CH_3)—CH_2, [6]OH$ — Codeïn

$CH—C_6H_2\{[3]OCH_3, [4]O——CH_2$ | $CH_2$ | $N(CH_3)_2$ ; $CH—C_6H_5[6]OH$ — Methylmorphimethin

$\xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$

$CH—C_6H_2\{[3]OCH_3, [4]OH$ ‖ $CH—C_6H_4$ — Methylmorphol + $HO·CH_2·CH_2·N(CH_3)_2$ — Oxaethyldimethylamin

$CH—C_6H_2\{[3]OCH_2, [4]O——CH_3$ ‖ $CH—C_6H_5\{[5]N(CH_3)—CH_2, [6]:O$ — Codeïnon

$\xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$

$CH—C_6H_2\{[3]OCH_3, [4]OH$ ‖ $CH—C_6H_3[6]OH$ — Methoxydioxyphenanthren + $HO·CH_2·CH_2·HNCH_3$ — Oxaethylmethylamin

$CH—C_6H_2\{[3]OCH_3, [4]O——CH_2$ ‖ $CH—C_6H_4\{[5]N(CH_3)—CH_2, [6]OCH_3$ — Thebaïn

$\xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$

$CH—C_6H_2\{[3]OCH_3, [4]OH$ ‖ $CH—C_6H_3[6]OCH_3$ — Thebaol + $HO·CH_2·CH_2·HNCH_3$ — Oxaethylmethylamin.

Bezüglich der Structur der *Heteroringe* sind diese Formeln nur als vorläufige zu betrachten; auch harren die meisten anderen Umsetzungen des Morphins, Codeïns und Thebaïns noch der endgültigen Aufklärung.

**Papaverin** (1) *Tetramethoxybenzylisochinolin* $C_{20}H_{21}NO_4$, F. 148⁰. Seine Constitution folgt aus seinen Spaltungen: HJ-Säure spaltet $4CH_3J$ ab, es entsteht Papaverolin (2). $MnO_4K$ verwandelt das Papaverin in Papaveraldin (3) oder Tetramethoxybenzoylisochinolin. Durch schmelzendes KOH wird Papaverin gespalten in Dimethoxyisochinolin (4) und Veratrumsäure (5) (S. 290). Durch Oxydation von Papaveraldin entstehen Papaverinsäure, α-Dimethoxybenzoyl-pyridin-β,γ-dicarbonsäure (6), *Dimethoxyisochinolincarbonsäure* (7), *α,β,γ-Pyridintricarbonsäure* (8) und *Metahemipinsäure* (9) (G. Goldschmidt, B. **21**, R. 650), vgl. das folgende Schema, in dessen Formeln die an den Ringen stehenden Wasserstoffatome der besseren Uebersicht halber weggelassen sind:

(1) $CH_3O$, $CH_3O$, $CH_2$, N, $OCH_3$, $OCH_3$ → (2) HO, HO, $CH_2$, N, OH, OH; (4) $CH_3O$, $CH_3O$, N; (5) $CO_2H$, $OCH_3$, $OCH_3$

(3) $CH_3O$, $CH_3O$, CO, N, $OCH_3$, $OCH_3$ → (6) $CO_2H$, $CO_2H$, CO, N, $OCH_3$, $OCH_3$

(7) $CO_2H$, $CH_3O$, $CH_3O$, N → (8) $CO_2H$, $CO_2H$, $CO_2H$, N; (9) $CH_3O$, $CH_3O$, $CO_2H$, $CO_2H$

Von anderen Umsetzungen des Papaverins sind die der quaternären Alkylhaloïdsalze hervorzuheben, welche durch Alkali unter Abspaltung von Halogenwasserstoff n-Alkylisopapaverine bilden, die mit Säuren die quaternären Salze regeneriren, durch Oxydation in n-Alkylisochinolone und Methylvanillin gespalten werden (B. **37**, 520), z. B.:

$(CH_3O)_2C_6H_2\langle{}^{C(CH_2C_6H_3(OCH_3)_2)=CCl(C_7H_7)}_{CH=CH}$ ⟷ $(CH_3O)_2C_6H_2\langle{}^{C(=CHC_6H_3(OCH_3)_2)-NC_7H_7}_{CH=CH}$ → $(CH_3O)_2C_6H_2\langle{}^{CO-NC_7H_7}_{CH=CH}$ + $OCHC_6H_3(OCH_3)_2$

**Narcotin** (1) (s. Schema S. 785), *Mekoninhydrocotarnin* $C_{22}H_{23}NO_7$, F. 176⁰, wird von Morphin durch Kalilauge, in der es unlöslich ist, getrennt (1817 Robiquet), durch kochendes Wasser wird es in Cotarnin (2), F. 132⁰ (1844 Wöhler, A. **50**, 1) und Mekonin (S. 299) (3) gespalten, letzteres wird durch Oxydation in Opiansäure (S. 302) und Hemipinsäure (S. 308) verwandelt. Das Cotarnin ist wahrscheinlich ein Alkamin der Isochinolinreihe, das sich bei der Salzbildung in die isomere Ammoniumbase umwandelt: $-CH(OH)-N(CH_3)$ geht in $-CH{=}N(CH_3)OH-$ über (B. **33**, 2273; C. 1903 I, 1034); ausserdem aber kommt für das Cotarnin auch die dritte desmotrope Formel eines sek. Aminoaldehydes $\left.{}^{CH_3O}_{CH_2O_2}\right\}C_6H\left\{{}^{CHO}_{C_2H_4NHCH_3}\right.$ in Betracht, indem es mit Anilin

Cotarninanil liefert, das mit Jodmethyl in der Kälte ein quaternäres Trimethylammoniumjodid $\left.\begin{matrix}CH_3O\\CH_2O_2\end{matrix}\right\}C_6H\left\{\begin{matrix}CH{:}NC_6H_5\\C_2H_4N(CH_3)_3J\end{matrix}\right.$ gibt (B. **36**, 1522). Durch Reduction von Cotarnin (vgl. B. **31**, 1577) entsteht Hydrocotarnin (4), durch Oxydation mit $MnO_4K$: Oxycotarnin (5) (C. 1900 I, 1029; B. **35**, 1737) und weiterhin Cotarnsäure (6), eine Methylmethylentrioxybenzoldicarbonsäure, die durch Erhitzen mit Salzsäure Methylmethylengallussäure, mit Jodwasserstoff Gallussäure liefert (W. Roser, A. **249**, 156; **254**, 334; **272**, 221), mit Salpetersäure oxydirt geht Cotarnin in Apophyllensäure (7) (vgl. B. **29**, 2190) über. Die Stellung der $CH_3O$- und $CH_2O_2$-Gruppen im Isochinolinkern des Narcotins, Cotarnins u. s. w. geht aus folgendem hervor: Wie o-Methoxybenzaldehydanil (S. 277) im Gegensatz zum m- und p-Derivat durch Behandeln mit Jodmethyl in Methylanilin und o-Oxybenzaldehyd zerlegt wird, so geht auch das Cotarninanil (s. oben) mit Jodmethyl in der Wärme etc. in einen o-Oxyaldehyd über (B. **36**, 1523) ein Beweis für die Orthostellung der $CH_3O$- und CHO-Gruppe im Cotarnin:

(1) CH₃·O CH —— CH; O, CH₂, O; NCH₃, CH₂, H, CH₂; OCO, CH₃O, CH₃O, H, H  (2) CH₃·O CHOH; CH₂, O, O; NCH₃, CH₂, H, CH₂  (s. o.)  (3) O —— CH₂; CO, CH₃O, CH₃O, H, H

(4) CH₃·O CH₂; NCH₃, CH₂, H, CH₂  (5) CH₃·O CO; NCH₃, CH₂, H, CH₂ →  (6) CH₃·O; CO₂H, CO₂H, H  (7) CH; CO₂H.C, CO.C, N, CH₃, O, CH, CH

Bei dem Versuch, durch Condensation von Opiansäure mit Hydrocotarnin durch Schwefelsäure das Narcotin wieder aufzubauen, entsteht ein isomeres **Isonarcotin**, F. 194°, das durch seine Rothfärbung mit conc. $SO_4H_2$ zu erkennen ist (B. **29**, 183, 2040; **31**, 2098).

**Narceïn** (2) $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$, F. 170° (wasserfrei), findet sich neben dem Narcotin im Opium und entsteht aus Narcotinjodmethylat (1) durch Behandlung mit Kalilauge (A. **286**, 248; C. 1899 II, 390):

(1) CH₃·O CH —— CH; CH₂, O, O; N(CH₃)₂J, CH₂, H, CH₂; OCO, CH₃O, CH₃O, H, H ——→ (2) CH₃·O CH₂ —— CO; CH₂, O, O; N(CH₃)₂, CH₂, H, CH₂; CO₂H, CH₃O, CH₃O, H, H

**Hydrastin** (1) $C_{21}H_{21}NO_6$ (s. Schema S. 786), F. 132°, $[\alpha]_D = -67°$ in Chloroform (1851 Durand), findet sich neben **Berberin** $C_{20}H_{17}NO_4 + 5^1/_2H_2O$, F. 120°, im Sauerdorn, *Berberis vulgaris*, und in der Wurzel von *Hydrastis canadenis*, einer nordamerikanischen zu den Ranunculaceen gehörigen Pflanze (C. 1899 II, 122). Das Hydrastin ist ähnlich gebaut wie das Narcotin. Es zerfällt bei der Behandlung mit oxydirenden Mitteln in Opiansäure (3) (S. 302) und **Hydrastinin** (2), F. 116°, den Träger der Wirkung des zu ähnlichen Zwecken wie das *Mutterkorn* benutzten Hydrastins. Das Hydrastinin

ist wie das Cotarnin (S. 785) ein cyclisches Alkamin oder ein Amidoaldehyd. Durch Reduction geht Hydrastinin in Hydrohydrastinin (4): Bz2,3-Methylendioxytetrahydroisochinolin über. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gibt das Hydrastinin zunächst Oxyhydrastinin (5) und weiterhin Hydrastininsäure, die sich mit Salpetersäure in das Methylimid der Hydrastsäure (6) oder Normetahemipinmethylenaethersäure verwandelt. Hydrastinin selbst wird durch Salpetersäure, wie Cotarnin, zu Apophyllensäure (7) oxydirt. In den Salzen des Cotarnins und Hydrastinins ist der Isochinolinring vorhanden, die Salzbildung erfolgt unter Wasserabspaltung (W. Roser, A. **249**, 172; Freund, A. **271**, 311):

Die Synthese des Hydrastinins gelang auf folgendem Weg: **Piperonalacetalamin** (1) condensirt sich mit conc. Schwefelsäure zu Bz2,3-**Methylendioxyisochinolin** (2), F. 124⁰; Kp. 215⁰ (50 mm), das durch Reduction seines bei 244⁰ schmelzenden Jodmethylates (3) mit Zinn und Salzsäure in **Hydrohydrastinin** (s. o. 4), F. 60—61⁰, übergeht. Letzteres wandelt sich mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Hydrastinin um (Fritsch, A. **286**, 18):

Berberin

**Berberin**, das in den Wurzeln der Berberitze (*Berberis vulgaris*) vorkommende und auch sonst im Pflanzenreich weitverbreitete Alkaloïd, ist noch verwickelter gebaut als das Hydrastin. Aus seinen eingehend untersuchten Spaltungsreactionen ist die nebenstehende Constitutionsformel abgeleitet (B. **24**, R. 157; **37**, 4673; C. 1902 I, 1063). Die in dieser Formel angenommene Stellung der Dioxymethylengruppe ist begründet durch die aus den Spaltungsproducten des Berberins bewirkte Synthese des Oxyhydrastinins (s. o. 5), dessen Constitution durch die Ueberführung in die Hydrastsäure festgestellt ist. Berberin ist optisch inaktiv; es hat gleich dem Hydrastinin und Cotarnin den Charakter einer sog. »Pseudoammoniumbase« ($C_{20}H_{19}NO_5$), durch Erwärmen mit Alkali liefert es Dihydroberberin und Oxyberberin. Berberin hat Farbstoffeigenschaften, es bildet gelbbraune Nadeln, durch Reduction liefert es das farblose Tetrahydroberberin $C_{20}H_{21}NO_4$.

Dem Berberin nahe verwandt ist das **Corydalin** $C_{22}H_{27}NO_4$, ein Alkaloid der Wurzel von *Corydalis cava;* Corydalin ist farblos, bildet aber durch gelinde Oxydation das dem Berberin entsprechende gelbgefärbte Dehydrocorydalin $C_{22}H_{23}NO_4$ (?) (C. 1902 I, 356, 819). Das durch stärkere Oxydation von Corydalin mit $MnO_4K$ entstehende Corydaldin ist von dem Oxyhydrastinin (s. Formel 5 S. 786) nur dadurch unterschieden, dass es statt der Gruppe $CH_2O_2$ 2 Gruppen $OCH_3$ enthält, und dass ihm die Methylgruppe am Stickstoff fehlt (C. 1899 II, 121).

## B. Polyheteroatomige sechsgliedrige Ringe.

Polyheteroatomige sechsgliedrige Ringe mit Sauerstoff und Schwefel als Ringgliedern enthalten eine Reihe von Substanzen, die im Anschluss an verwandte Körper schon besprochen wurden: Ringe, die aus 4C- und 2O-Atomen gebildet werden, liegen in den Dialkylenaethern vor, wie *Diaethylenoxyd*, ferner in den Anhydriden von $\alpha$-Oxysäuren, wie *Glycolid, Diglycolsäureanhydrid*; 2 S-Atome enthält der sechsgliedrige Ring des *Diaethylendisulfids* und des sog. Thianthrens oder Diphenylendisulfids (S. 191), 3 O-Atome oder 3 S-Atome; die polymeren Aldehyde und die Thioaldehyde, wie *Trioxymethylen, Trithiomethylen, Paraldehyd, Trithioaldehyd* (vgl. S. 595 u. f.) u. a. m.

### Azine.

Eingehendere Besprechung erfordern wie bei den fünfgliedrigen, so auch bei den sechsgliedrigen polyheteroatomigen Ringsubstanzen diejenigen, welche N-Atome als Ringglieder enthalten. Man kann sie durch Ersatz von Methingruppen monoheteroatomiger Ringe in ähnlicher Weise abgeleitet denken, wie die Azole (S. 647) vom Furfuran, Thiophen und Pyrrol, und sie dementsprechend unter dem gemeinsamen Namen Azine zusammenfassen.

Als Oxazine, Oxdiazine (Azoxazine), Dioxdiazine sind demnach die Ringe mit den Heteroatomen: N und O, 2N und O, 2N und 2O, als Thiazine, Thiodiazine (Diazthine) Ringe mit den Heteroatomen S und N, S und 2N, als Diazine, Triazine, Tetrazine, sechsgliedrige Ringe mit 2, 3 und 4 N-Atomen zu bezeichnen. Stellungsisomere diheteroatomige Azine unterscheidet man je nach der Stellung der Heteroatome zu einander durch die Vorsilben: Ortho-, Meta-, Para-, z. B. die drei möglichen Diazine als Orthodiazin $\begin{array}{l}\ddot{C}\text{—}\ddot{C}\text{—}N.\\ \dot{C}\text{—}\dot{C}\text{—}N.\end{array}$, Metadiazin $\begin{array}{l}:C\text{—}\dot{N}\text{—}C:\\ :C\text{—}C\text{—}\dot{N}:\end{array}$, Paradiazin $\begin{array}{l}:C\text{—}\dot{N}\text{—}C:\\ :\dot{C}\text{—}N\text{—}\dot{C}:\end{array}$ (B. **22**, 2083; A. **249**, 1; J. pr. Ch. **38**, 185); die Oxazine als; Orthoxazin, Metoxazin, Paroxazin, die Thiazine als Orthothiazine, Metathiazine, Parathiazine. Die Dibenzoderivate der Paroxazine, Parathiazine

und Paradiazine bilden die Muttersubstanzen wichtiger Farbstoffklassen: vgl. *Resorufin, Methylenblau, Toluylenroth, Safranine, Induline.*

## 1. Oxazine.

**A.** Der Ring des **Orthoxazins** $\begin{matrix} \ddot{C}_\ddot{C}_\dot{N} \\ \dot{C}_C_\dot{O} \end{matrix}$ ist in den Oximanhydriden der γ-Aldehydo- und γ-Ketonsäuren z. B. *Mucobromoximsäureanhydrid* $\begin{matrix} BrC.CH:N \\ Br\ddot{C}.CO.\dot{O} \end{matrix}$ (B. **32**, 536), *Benzailävoxim* (S. 371) u. a. m. enthalten, welche sich zu den Oximanhydriden der β-Ketonsäuren, den Isoxazolonen (S. 670) verhalten wie δ-Lactone zu γ-Lactonen (B. **25**, 1930). Sehr glatt vollzieht sich die Ringschliessung der Oxime von o-Benzaldehyd- und o-Benzoketoncarbonsäuren, es entstehen Derivate des Benzorthoxazins: **Benzorthoxazinon**, o-*Benzaldoxim carbonsäureanhydrid* $C_6H_4<\begin{matrix} CH=N \\ CO_\dot{O} \end{matrix}$, aus Phtalaldehydsäure (S. 301), lagert sich leicht in das isomere Phtalimid um (B. **24**, 2347) unter Zwischenbildung von o-Cyanbenzoësäure (vgl. Indoxazene S. 671). **Benzomethylorthoxazinon**, o-*Acetophenonoximcarbonsäureanhydrid* $C_6H_4<\begin{matrix} C(CH_3)=N \\ CO\text{———}\dot{O} \end{matrix}$, F. 179°, (B. **16**, 1995 und S. 303).

**B.** Den **Metoxazinring** $\begin{matrix} \alpha\ddot{C}_\dot{N}_\ddot{C}(\mu) \\ | \quad \gamma \quad | \\ \beta C_C_O \end{matrix}$ enthalten

I. die sog. Pentoxazoline, welche aus γ-Bromalkylamiden durch HBr-Abspaltung, ähnlich wie die fünfgliedrigen Oxazoline (S. 680) aus den β-Bromalkylamiden, entstehen (B. **24**, 3213):

γ-Bromaethylbenzamid $\begin{matrix} CH_2_CH_2_NH \\ \dot{C}H_2Br \quad O\dot{C}C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2_CH_2_N \\ \dot{C}H_2_O\text{---}\ddot{C}C_6H_5 \end{matrix}$ μ-Phenylpentoxazolin.

μ-**Phenyl-α-methylpentoxazolin** $C_4H_5NO(CH_3)(C_6H_5)$ und μ-**Phenyl-α-dimethyl-γ-methylpentoxazolin** $C_4H_3NO(CH_3)_3(C_6H_5)$, F. 32°, werden aus γ-Chlorbutyl- und γ-Bromisohexylbenzamid gewonnen.

μ-**Allylamido**- und μ-**Phenylamido-γ-methylpentoxazolin** oder n-*Allyl-* und n-*Phenylbutylen-ψ-harnstoff* $\begin{matrix} CH_2\text{———}CH_2_N \\ \dot{C}H(CH_3)_O\text{——}\ddot{C}(NHR) \end{matrix}$ aus γ-Chlorbutylamin mit Allyl- und Phenylsenföl (B. **29**, 1428; **30**, 1319).

II. Derivate des α,β-Benzometoxazins oder Phenpentoxazolins bilden sich aus o-Amidobenzylhalogeniden (S. 220) mit Säureanhydriden (B. **27**, 3515):

o-Amidobenzylbromid $C_6H_4<\begin{matrix} CH_2Br \\ NH_2 \end{matrix} + HOOC.CH_3 \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix} CH_2_O \\ N\text{——}\dot{C}.CH_3 \end{matrix}$ μ-Methylphenpentoxazolin.

Hierher gehören auch die sog. Cumazonsäuren (S. 300. u. B. **16**, 2585) wie μ-**Methylcumazonsäure**, *Benzotrimethylmetoxazin* $C_6H_4<\begin{matrix} C(CH_3)_2_O \\ N\text{———}\dot{C}.CH_3 \end{matrix}$, F. 218°, μ-**Phenylcumazonsäure**, *Benzodimethyl-μ-phenylmetoxazin* $C_6H_4<\begin{matrix} C(CH_3)_2_O \\ N\text{———}\dot{C}.C_6H_5 \end{matrix}$, F. 220°, welche aus 3-Amido-4-oxypropylbenzoësäure mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid unter $CO_2$-Abspaltung gewonnen werden.

Derivate des $\beta,\gamma$-Benzometoxazins sind die sog. Cumarazine, wie das **Methyloxycumarazin** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}O—C(OH)CH_3\\CH=\dot{N}\end{smallmatrix}$ und **Phenyloxycumarazin**, alkalilösliche amorphe Pulver, welche durch Condensation von Salicylaldehyd mit Acetamid und Benzamid entstehen (B. **31**, 1592).

Abkömmlinge des $\alpha,\beta$-Benzdihydrometoxazins sind die Imido- und Thiocumazone; die ersteren werden aus den Harnstoffderivaten des o-Amidobenzylalkohols (S. 219) durch $H_2O$-Abspaltung, die letzteren durch Einwirkung von $CS_2$ auf die alkoholische Lösung von o-Amidobenzylalkohol und ähnlichen Körpern gewonnen:

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2OH\\NH.CO.NHC_6H_5\end{smallmatrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2.O\\NH.\dot{C}:NC_6H_5\end{smallmatrix}, \quad C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2OH\\NH_2\end{smallmatrix} \xrightarrow{CS_2} C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2.O\\NH.\dot{C}S\end{smallmatrix}$$

Phenylimidocumazon Thiocumazon.

Imidocumazone sind isomer mit den Ketotetrahydrochinazolinen und gehen beim Erwärmen mit aromatischen Aminen in Chinazolinderivate (S. 803) über, indem das O-Glied durch NR ersetzt wird; ebenso verhalten sich die Thiocumazone (B. **27**, 2424):

**Phenylimidocumazon**, *Benzdihydrometoxazinanil* $C_8H_7ON:(NC_6H_5)$, F. 146° (B. **22**, 2938), gibt mit Säuren beständige Salze, mit Carbonsäureanhydriden und -chloriden liefert es Additionsproducte. **Thiocumazon**, *Benzdihydrothiometoxazin* $C_8H_7ON:S$, F. 142°, ist eine Säure und bildet ein schwer lösliches Kaliumsalz (B. **25**, 2979; **27**, 1866).

Naphto-$\beta,\gamma$-dihydrometoxazine entstehen durch Condensation von $\beta$-Naphtolen mit Aldehyden, $NH_3$ oder Aminen (C. 1901 II, 1009):

$$C_{10}H_6\begin{cases}O——CHC_6H_5\\CH(C_6H_5).\dot{N}H\end{cases} \qquad C_{10}H_6\begin{cases}O——CHC_6H_5\\CH(C_6H_5).\dot{N}C_6H_5.\end{cases}$$

**C. Paroxazine** $\begin{smallmatrix}N_C_C\\\dot{C}_C_\dot{O}\end{smallmatrix}$: I. Von dem einfachen Kern sind nur gesättigte Abkömmlinge bekannt. Das Tetrahydroparoxazin oder **Morpholin** $NH<\begin{smallmatrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{smallmatrix}>O$, Kp. 129°, hat diesen Namen erhalten, weil man einen ähnlichen Ring im Morphin (S. 783) annahm. Es entsteht aus Diaethanolamin $NH(CH_2CH_2OH)_2$ (s. Bd. I) durch Erhitzen mit 70 pct. Schwefelsäure auf 160—170°; besser geht man von dem Toluolsulfodi-naphtoxaethylamid $(C_{10}H_7OCH_2CH_2)_2NSO_2C_7H_7$ aus, welches aus Bromaethyl-$\beta$-naphtolaether $C_{10}H_7OCH_2CH_2Br$ mit Toluolsulfamid entsteht und beim Erhitzen mit Mineralsäuren Morpholin gibt (B. **34**, 1157). Das Morpholin ist dem Piperidin (S. 731) sehr ähnlich; durch *Jodmethylatspaltung* wird es in Trimethylamin, Acetylen und Wasser zerlegt (A. **301**, 1; B. **32**, 736).

Ketoderivate des Morpholins sind das n-**Methylmorpholon**, Kp. 233°, aus Oxaethylmethylamidoessigsäure gewonnen (A. **307**, 199), das **Diglycolsäureimid** und das isomere **Diglycolamidsäureanhydrid** (s. Bd. I):

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CH_2_O_CH_2$<br>$\dot{C}H_2.NH.\dot{C}H_2$ | $CO__O__CH_2$<br>$\dot{C}H_2.N(CH_3).\dot{C}H_2$ | $CO_O_CO$<br>$\dot{C}H_2.NH.\dot{C}H_2$ | $CH_2_O\ \ CH_2$<br>$\dot{C}O_NH_\dot{C}O$ |
| Morpholin | Methylmorpholon | Diglycolamidsäureanhydrid | Diglycolsreimid. |

II. Vom Benzoparoxazin leiten sich ab: **β-Phenylbenzoparoxazin** $C_6H_4<\begin{matrix}O_CH_2\\ N{=}\dot{C}C_6H_5\end{matrix}$, F. 103⁰, das durch Reduction von o-Nitrophenylphenacylaether $(NO_2)C_6H_4OCH_2COC_6H_5$ entsteht und das ähnlich aus o-Nitrophenoxyaceton entstehende **β-Methylbenzoparoxazin** $C_9H_9NO$. Bei stärkerer Reductionswirkung erhält man dagegen aus dem o-Nitrophenoxyaceton das **β-Methylbenzomorpholin** $C_9H_{11}NO$, Kp. 255⁰ (B. **31**, 752).

**Benzomorpholin** $C_6H_4<\begin{matrix}O\text{——}CH_2\\ NH_\dot{C}H_2\end{matrix}$, Kp. 268⁰, aus o-Oxaethylamidophenol gewonnen, gibt durch Jodmethylatspaltung *o-Dimethylamidophenylvinylaether* $(CH_3)_2NC_6H_4O.CH{:}CH_2$; Benzomorpholin ist dem Tetrahydrochinolin (S. 748) sehr ähnlich (B. **32**, 732).

Durch Vereinigung von Tetrahydronaphtylenoxyd (S. 557) mit Amidoaethylalkohol entsteht das sog. **Naphtalanmorpholin** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH_O_CH_2\\ CH_2.\dot{C}H.NH.\dot{C}H_2\end{matrix}$, F. 63⁰, Kp. 312⁰, welches wie Morphin schlafbringend wirkt; durch Jodmethylatspaltung geht es in Dihydronaphtoldimethylamidoaethylaether $C_{10}H_9O.CH_2CH_2.N(CH_3)_2$ über, das ähnlich aber weit leichter wie das Methylmorphimethin (S. 782) Spaltung erleidet in Naphtalin und Dimethylamidoaethylalkohol (B. **32**, 742; A. **307**, 171). Aus Amidocampher (S. 433) und Aethylenoxyd erhält man **Camphenmorpholin** $C_8H_{14}<\begin{matrix}C_O_CH_2\\ \ddot{C}.NH.\dot{C}H_2\end{matrix}$, Kp. 242⁰ (A. **307**, 187).

**Benzo-β-morpholon** $C_6H_4<\begin{matrix}O\text{——}CH_2\\ NH_\dot{C}O\end{matrix}$, aus o-Nitrophenoxyessigsäure s. C. 1898 II, 540. Die beiden Isomeren: **Benzo-α-methyl-β-morpholon** und **-β-methyl-α-morpholon**, F. 145⁰ und 110⁰, erhält man bez. aus o-Nitrophenoxypropionsäure und aus o-Amidophenol mit Brompropionsäureester (B. **30**, 2927; **33**, 1598). **Naphto-β-morpholon** $C_{10}H_6\begin{cases}[\beta]O\text{—}CH_2\\ [\alpha]NH.\dot{C}O\end{cases}$, F. 216⁰. Durch electrolytische Reduction liefern die Morpholone z. Th. Morpholine, z. Th wird der Heteroring gespalten (C. 1903 II, 447).

III. Zu der Gruppe des Dibenzoparoxazins oder Phenoxazins, des Benzonaphto- und Dinaphtoparoxazins gehören eine Reihe wichtiger Farbstoffe:

**Phenoxazin**

```
      (1) CH           CH (8)
        /    \   O   /    \
  (2) CH      C     C      CH (7)
      |       |     |      |
  (3) CH      C     C      CH (6)
        \    /  NH   \    /
      (4) CH           CH (5)
```

F. 148⁰, entsteht durch Erhitzen von o-Amidophenol mit Brenzcatechin (S. 190) (A. **322**, 9).

3-**Methylphenoxazin**, F. 124⁰, aus Brenzcatechin und o-Amino-m-kresol; 3,6-**Dimethylphenoxazin**, F. 205⁰, aus Homobrenzcatechin und o-Amino-m-kresol. 1,3-**Dinitrophenoxazin**, aus Pikrylchlorid und o-Aminophenol, gibt durch Reduction 1,3-**Diaminophenoxazin**.

**Phenanthroxazin** $(C_6H_4)_2<\begin{matrix}C_O_C\\ \ddot{C}.NH.\ddot{C}\end{matrix}>(C_6H_4)_2$, aus Phenanthrenhydrochinon mit $NH_3$ (B. **34**, 535).

Phenoxazin und seine Homologen werden durch Brom oder Eisenchlorid zu gefärbten, orthochinoïden sog. Azoxoniumsalzen (mit vierwerthigem Sauerstoff) oxydirt, welche zumeist sehr unbeständig sind; besonders wenn die para-Stellungen zum N-Atom unsubstituirt sind, werden diese p-Stellungen leicht beim Behandeln mit Aminen und Alkalien durch die Gruppen -NHR und -OH substituirt:

Es entstehen so **Farbstoffe der Paroxazinreihe**, welche unter Abspaltung von Säure in innere Anhydride übergehen (A. **322**, 1) z. B.:

$$C_6H_4{<}{}^{NH}_{O}{>}C_6H_4 \rightarrow C_6H_4{\lessgtr}{}^{N}_{O(Br)}{>}C_6H_4 \rightarrow C_6H_5NH.C_6H_3{\lessgtr}{}^{N}_{O(Br)}{>}C_6H_4$$

$$C_6H_5NH.C_6H_3{\lessgtr}{}^{N}_{O(Br)}{>}C_6H_4 \longrightarrow C_6H_5N.C_6H_3{\lessgtr}{}^{N}_{O}{>}C_6H_4.$$

Dieser Auffassung der Paroxazin-Farbstoffe als *Orthochinone*, welche sich in gleicher Weise auf die Parathiazin- und Paradiazin-Farbstoffe (S. 793 u. 807) anwenden lässt, steht die ältere Theorie gegenüber, welche diese Körper als Parachinone und zwar als Abkömmlinge der Chinonanile, Indophenole und Indamine (S. 209) betrachtet, in denen die beiden aromatischen Kerne in Orthostellung zum tert. N-Atom noch durch ein O-Atom verbunden sind, z. B.:

| $O{:}C_6H_4{=}N{-}C_6H_4OH$ | $O{:}C_6H_3{<}{}^{N}_{O}{>}C_6H_3OH$ | $C_6H_5N{:}C_6H_3{<}{}^{N}_{O}{>}C_6H_4$ |
|---|---|---|
| Indophenol | Oxyphenoxazon (Resorufin) | Phenylphenoxazim. |

Vielleicht sind die orthochinoïden Anhydridformen mit den Parachinoïd-Formen desmotrop; letztere sind der bequemeren Schreibweise wegen im Folgenden beibehalten worden. Je nachdem Chinonmonimid- oder Chinondiimidderivate vorliegen, unterscheidet man die Grundkörper der Phenoxazinfarbstoffe als Phenoxazone oder Phenoxazime (B. **25**, 2995). Sie entstehen ausser auf dem oben angegebenen Wege:

1. aus o-Oxychinonen und o-Oxychinonimiden durch Condensation mit o-Amidophenolen; es eignen sich hauptsächlich die Oxy-p-chinone der Naphtalinreihe zu diesen Condensationen (B. **26**, 2375; **28**, 353):

$$O{:}C_{10}H_5{\lessgtr}{}^{OH}_{O} + {}^{OH}_{H_2N}{>}C_6H_4 \dashrightarrow O{:}C_{10}H_5{\lessgtr}{}^{O}_{N}{>}C_6H_4$$

| β-Oxy-α-naphtochinon | o-Amidophenol | Phenonaphtoxazon. |
|---|---|---|

2. Durch Condensation von Chinondichlorimiden, Nitrosophenolen oder Nitrosodimethylanilin mit mehrwerthigen Phenolen oder tertiären Amidophenolen entstehen Oxy- und Amidoderivate der Phenoxazone und Phenoxazime, die eigentlichen Farbstoffe:

$$O{:}C_6H_3{\lessgtr}{}^{NOH}_{H} + {}^{H}_{OH}{>}C_6H_3OH \xrightarrow{O} O{:}C_6H_3{\lessgtr}{}^{N}_{O}{>}C_6H_3OH$$

| Nitrosophenol | Resorcin | Oxyphenoxazon. |
|---|---|---|

**Phenoxazon** $O[3]C_6H_3(NO)C_6H_4$, F. 217°, goldbraune Blättchen; Phenoxazin gibt mit $FeCl_3$ das unbeständige Phenoxazoniumchlorid (s. oben), welches beim Kochen mit Wasser Phenoxazon liefert (B. **35**, 341).

**Resorufin, Oxyphenoxazon** $OC_6H_3(NO)C_6H_3(OH)$ bildet sich durch Einwirkung $N_2O_3$-haltiger Salpetersäure auf eine aetherische Lösung von Resorcin (S. 192), (Weselsky, A. **162**, 273), ferner aus Nitrosoresorcin mit Resorcin (B. **24**, 3366). Als Zwischenproduct tritt das sog. Resazurin $O{:}C_6H_3{\lessgtr}{}^{N}_{(NO)}{>}C_6H_3(OH)$ auf. Die Lösungen des Resorufins in Alkalien

sind rosenroth mit prachtvoll zinnoberrother Fluorescenz. **Orcirufin** entsteht wie Resorufin aus Orcin (S. 193).

**Phenylphenoxazim** $C_6H_5N[3]C_6H_3(NO)C_6H_4$, rothe Blätter, F. 197⁰, aus Phenoxazin durch Oxydation mit $FeCl_3$ bei Ggw. von Anilinsalz, wird durch weitere Einwirkung von Anilin in **Anilinophenylphenoxazim** $C_6H_5N[3]C_6H_3(NO)C_6H_3[6]NHC_6H_5$ übergeführt, welches den Farbstoffen der **Capriblau-**Gruppe ähnlich ist, die ebenfalls vom 3,6-Diaminophenoxazin deriviren, z. B. $(CH_3)_2NC_6H_3(NO)C_6H_2(CH_3)N(C_2H_5)_2$, dessen Chlorzinkdoppelsalz, aus o-Diaethylamino-m-kresol und Nitrosodimethylanilin, das Capriblau G. O. N. des Handels ist (C. 1902 II, 458).

**Gallocyanin,** *Dimethylamidooxyphenoxazoncarbonsäure* $(CH_3)_2NC_6H_3(NO)C_6H(OH)(COOH)O$ entsteht aus Gallussäure (S. 292) mit Nitrosodimethylanilin und bildet mit Beizen, namentlich Chromoxyd, violette, beständige *Lacke*, (Kattundruckerei).

**Chloroxydiphenoxazon** $C_6H_4(NO)C_6HCl(OH){:}O$, F. 235⁰ u. Z. aus p-Dioxychlorchinon mit Amidophenol (B. **26**, 2375).

**Phenonaphtoxazon** $OC_{10}H_5(NO)C_6H_4$, F 192⁰ (Bildungsw. s. S. **791**) **Naphtophenoxazon** $OC_6H_3(NO)C_{10}H_6$, braune Nadeln, F. 211⁰, aus Nitrosophenol und β-Naphtol (B. **36**, 1807). **Phenonaphtoxazim,** $NHC_{10}H_5(NO)C_6H_4$, F. 243⁰, aus Oxynaphtochinonimid (S. **549**) mit o-Amidophenol.

**Dimethylnaphtophenoxazimchlorid** $C_{10}H_6(NO)C_6H_3N(CH_3)_2Cl$ aus β-Naphtol mit Nitrosodimethylanilin, ist das sog. Naphtolblau, das mit Tannin gebeizte Baumwolle violettblau färbt (B. **23**, 2247). Ein Amidoderivat des Naphtolblau ist das Nilblau, ein Anilidoderivat: das Cyanamin. Weitere Abkömmlinge vgl. A. **289**, 90; B. **29**, R. 1000.

Durch Oxydation von o-Amidophenol entsteht **Oxyphenoxazim** $C_6H_4{<}{}^{N}_{O}{>}C_6H_2{<}{}^{OH}_{NH}$, das sich mit einem weiteren Mol. Amidophenol zu **Triphendioxazin** $C_6H_4{<}{}^{N}_{O}{>}C_6H_2{<}{}^{O}_{N}{>}C_6H_4$, dunkelviolette sublimirende Nadeln, condensirt; letzteres erhält man auch aus o-Amidophenol direct durch Luftoxydation (B. **23**, 182; **27**, 2784; B. **32**, 126). **Methyltriphendioxazin** s. B. **29**, 2076.

## 2. Thiazine.

**A. Orthothiazine:**
C—C—N
C—C—S
sind bisher nicht bekannt geworden.

**B. Metathiazin**
(α)C—N—C(μ)
C—C—S
(β) (γ)
: Von diesem Ringe leiten sich

**I.** die den Pentoxazolinen (S. 788) entsprechenden Penthiazoline ab, welche aus γ-Halogenalkylthiobenzamiden gewonnen werden.

**μ-Phenylpenthiazolin**
$CH_2—CH_2—N$
$CH_2—S——CC_6H_5$,
F. 45⁰, entsteht aus Thiobenzamid mit Trimethylenchlorobromid (B. **26**, 1077). **μ-Phenyl-α-dimethyl-γ-methylpenthiazolin** $C_4H_3NS(CH_3)_3(C_6H_5)$, F. 34⁰, aus γ-Bromisohexylthiobenzamid. **μ-Mercapto-γ-methylpenthiazol** und **μ-Mercapto-γ-methyl-α-dimethylpenthiazolin,** F. 131⁰ und 180⁰, werden aus γ-Chlorbutylamin und γ-Bromisohexylamin mit Schwefelkohlenstoff erhalten (B. **29**, 1429; **30**, 1321; vgl. auch B. **29**, R. 648, 684).

**Diketopenthiazolidin, Sinapanpropionsäure** $\begin{matrix} CH_2-CO-NH \\ \vert \qquad\qquad \vert \\ CH_2-S-\!\!-CO \end{matrix}$, F. 159⁰, wird aus Xanthogenamid mit β-Jodpropionsäure gewonnen (B. **24**, 3848).

**II.** Derivate des Benzometathiazins oder Phenpenthiazols entstehen aus o-Amidobenzylhalogeniden mit Carbonsäurethiamiden (vgl. S. 220 u. 252) (B. **27**, 3519):

$$C_6H_4\!<\!{CH_2Br \atop NH_2} + NH_2CS.CH_3 \longrightarrow C_6H_4\!<\!{CH_2-S \atop N{=\!=}C.CH_3}.$$

**μ-Methylphenpenthiazol**, F. 46⁰, entsteht auch aus μ-Methylphenpentoxazol mit $P_2S_5$, ferner auch aus o-Acetylamidobenzylalkohol mit $P_2S_5$, sowie aus o-Acetylamidobenzylsulfid mit $PCl_5$. Weitere Derivate vgl. B. **30**, 1143.

Es gehören ferner hierher die den Imido- und Thiocumazonen (S. 789) entsprechenden Imido- und Thiocumothiazone, welche, jenen ähnlich, aus Thioharnstoffderivaten des o-Amidobenzylalkohols bez. aus Amidobenzylalkoholen mit $CS_2$ und alkohol. Kali gewonnen werden (S. 219): **Thiocumothiazon**, *Benzodihydrothiothiazin* $C_6H_4\!<\!{NH-CS \atop CH_2-S}$, F. 166⁰, ist eine Säure; beim Kochen mit Anilin gibt es n-Phenylthiotetrahydrochinazolin unter Ersetzung des Ringschwefelatoms durch $NC_6H_5$ (vgl. S. 789 u. 806). **Imidocumothiazon**, *Benzylen-ψ-thioharnstoff* $C_6H_4\!<\!{NH-C{:}NH \atop CH_2-S}$, F. 137⁰, aus o-Nitrobenzylrhodanid durch Reduction, sowie aus o-Amidobenzylchlorid und Thioharnstoff, gibt durch Oxydation mit Permanganat: α-Chinazolon (S. 805), beim Erwärmen mit Anilin, **Phenylimidocumothiazon**, *Benzodihydrothiazinanil*, F. 197⁰, das auch aus ω-Oxytolylphenylthioharnstoff $HOCH_2.C_6H_4NHCSNHC_6H_5$ durch Wasserabspaltung entsteht (B. **22**, 2933; **27**, 2429).

**C. Parathiazin** $\begin{matrix} C-N-C \\ \vert \qquad \vert \\ C-S-C \end{matrix}$: Ein von diesem Ringe abzuleitendes Benzoderivat ist das **Ketodihydrobenzoparathiazin** $C_6H_4\!<\!{NH-CO \atop S-\!\!-CH_2}$, F. 179⁰, das aus o-Amidothiophenol und Bromessigsäure entsteht (B. **30**, 607; 2389).

Wichtiger sind die symmetrischen Dibenzoderivate wie Dibenzo- und Dinaphtoparathiazin oder Thiodiphenylamin (S. 86) und Thiodinaphtylamin (S. 536). Das Thiodiphenylamin entspricht dem Phenoxazin oder Dibenzoparoxazin (S. 790) und ist gleich diesem die Muttersubstanz einer Reihe wichtiger Farbstoffe, zu denen das werthvolle Methylenblau gehört.

```
              (1)         (8)
              CH          CH
            /    \  S   /    \
      (2) CH      C    C      CH (7)
           |      |    |      |
      (3) CH      C    C      CH (6)
            \    /  NH  \    /
              CH          CH
              (4)         (5)
```

**Thiodiphenylamin** (Formel oben), F. 150⁰, Kp. 370⁰, wird analog dem Phenoxazin aus o-Amidothiophenol mit Brenzcatechin (S. 190) bei 220⁰ gewonnen; leichter bereitet man es durch Erhitzen von Diphenylamin

mit Schwefel auf 250° oder mit $S_2Cl_2$ (B. **21**, 2063). Es ist ein neutraler Körper, dessen Imidwasserstoff durch Alkyl- und Säureradicale ersetzt werden kann; Harnstoffderivate s. B. **24**, 2910; **Tetrachlorthiodiphenylamin**, F. 235° (B. **29**, 1363). Durch Oxydation mit Salpetersäure liefert Thiodiphenylamin Nitrodiphenylaminsulfoxyd $C_6H_4{<}^{SO}_{NH}{>}C_6H_3NO_2$, das zu **3-Amidothiodiphenylamin**, und Dinitrodiphenylsulfoxyd, das zu **3,6-Diamidothiodiphenylamin**, *Leukothionin* $NH_2.C_6H_3{<}^{S}_{NH}{>}C_6H_3.NH_2$ reducirt werden kann; letzteres entsteht auch durch Erhitzen von $p_2$-Diamidodiphenylamin $(NH_2C_6H_4)_2NH$ mit Schwefel. Es ist die Leukobase des einfachsten Thioninfarbstoffes, in welchen es durch Oxydation mit $FeCl_3$ übergeführt wird. Das Tetramethylderivat des Leukothionins ist die Leukobase des Methylenblaus (S. 795). Die therapeutisch wirksamen Acidylderivate des Leukomethylenblaus wie $N(CH_3)_2C_6H_4[N(COCH_3)S]C_6H_4N[CH_3]_2$ erhält man leicht aus dem Chlorzinkdoppelsalz des Leukomethylenblaus mit Säurechloriden (B. **33**, 1567).

**1,3-Dinitrothiodiphenylamin**, aus Pikrylchlorid und o-Aminothiophenol, gibt durch Reduction ein Isomeres des Leukothionins (A. **322**, 57).

**Thiophenyl-α- und -β-naphtylamin** $C_6H_4(SNH)C_{10}H_6$, F. 138° und F. 178°, aus Phenyl-α- und -β-naphtylamin mit Schwefel. **Thio-α- und- β-dinaphtyl-amin** $S(C_{10}H_6)_2NH$, F. 177° und F. 236°, aus Thio-α- und- β-dinaphtylamin mit Schwefel (A. **322**, 44, 51).

Durch Oxydation mit $FeCl_3$ oder Brom wird Thiodiphenylamin (und seine Homologen) wie Phenoxazin (S. 790) in gefärbte, orthochinoïde sog. Azthioniumsalze (mit vierwertigem Schwefel) $N{\lessgtr}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{\gtrless}SCl$, $N{\lessgtr}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{\gtrless}SBr$. umgewandelt, die wie die Azoxoniumsalze durch Behandlung mit Aminen oder Wasser in para-Stellung zum N-Atom durch NHR- oder OH-Gruppen substituirt werden.

Für die Structur der entstehenden **Farbstoffe der Thiazinreihe** gelten dieselben Betrachtungen wie für die Paroxazinfarbstoffe: die Farbbasen können entweder als innere Anhydride orthochinoïder Amino- und Oxyphenazthioniumhydroxyde oder als Abkömmlinge der parachinoïden Indophenole, Indamine u. s. w. betrachtet werden (vgl. A. **322**, 34):

$$C_6H_4{<}^{S}_{N}{>}C_6H_3.O \qquad C_6H_4{<}^{S}_{N}{>}C_6H_3.NR$$

$$C_6H_4{<}^{S}_{N}{\geqslant}C_6H_3{:}O \qquad C_6H_4{<}^{S}_{N}{\geqslant}C_6H_3{:}NR$$

Phenthiazon Phenthiazim.

Zu den Phenthiazimen gehören die sog. Lauth'schen Farbstoffe (Bernthsen, A. **230**, 73; **251**, 1). Sie entstehen durch Oxydation von Paraphenylendiaminen bei Gegenwart von $H_2S$; als Zwischenproducte sind dabei Indamine (S. 210) anzunehmen:

$$2NH_2C_6H_4NH_2 \xrightarrow{+S} NH_2.C_6H_3{<}^{N}_{S}{>}C_6H_3{:}NH.$$

Ein anderes Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe beruht darauf, dass Indamine mit Thioschwefelsäure Thiosulfonsäuren liefern, die beim Kochen mit verdünnten Säuren in die Leukobasen der Thiazinfarbstoffe übergehen;

man kann daher die Farbstoffe durch Oxydation eines Gemenges von 1 Mol. p-Diamin mit 1 Mol. Monamin, welche das Indamin bilden, bei Gegenwart von Thiosulfat gewinnen.

Phenthiazone entstehen durch Oxydation von p-Amidophenolen bei Gegenwart von $H_2S$.

**Phenthiazim,** $C_6H_4(NS)C_6H_3NH$ wird aus 3-Amidothiodiphenylamin (S. 794) durch Oxydation oder durch Entamidiren von Thionin (s. u.) erhalten, es reagirt mit Aminen schon in der Kälte unter Bildung von n-alkylirten Thioninen: $NHRC_6H_3(NS)C_6H_3NH$ (C. 1900 II, 340; B. **33**, 3291). Das Phenthiazimchlorid oder *3-Aminophenazthioniumchlorid* (s. oben S. 794) lässt sich in stark saurer Lösung diazotiren (A. **322**, 64).

**Phenylphenthiazim** $C_6H_4(NS)C_6H_3(NC_6H_5)$, dunkelrothe Blätter, F. 150⁰, aus Thiodiphenylamin durch Oxydation mit $FeCl_3$ bei Ggw. von Anilinsalz; sein Chlorid, *3-Anilinophenazthioniumchlorid* gibt durch weitere Einwirkung von Anilin 3,6-Dianilinophenazthioniumchlorid oder Diphenylthioninchlorid (A. **322**, 39).

**6-Aminophenthiazim, Thionin,** *Lauth'sches Violett* $NH_2.C_6H_3(NS)C_6H_3NH$ wird aus p-Phenylendiamin (s. o.), ferner aus seiner Leukobase, dem Diamidothiodiphenylamin (S. 794) durch Oxydation gewonnen. Isomer mit dem Thionin ist das **1-Aminophenthiazim** $C_6H_4(NS)C_6H_2(NH_2)NH$, welches aus 1,3-Diaminothiodiphenylamin (S. 794) durch Oxydation entsteht (A. **322**, 57).

**Methylenblau,** Tetramethyldiamidophenazthioniumchlorid $(CH_3)_2N.C_6H_3(NS)C_6H_3N(CH_3)_2Cl$ (Caro 1877) wird durch Oxydation von 2 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin in $H_2S$-haltiger Lösung oder von 1 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin mit 1 Mol. Dimethylanilin und Thiosulfat dargestellt; es färbt Seide oder mit Tannin gebeizte Baumwolle schön lichtecht blau.

**Phenthiazon** $C_6H_4(SN)C_6H_3O$ entsteht aus Oxythiodiphenylamin durch Oxydation und aus Phenthiazim durch Kochen mit Sodalösung. **Pheno-α-naphtazthion** $C_6H_4(NS)C_{10}H_5O$, F. 176⁰, aus Phenonaphtazthioniumsulfat beim Stehenlassen in wässriger Lösung. **Dinaphtazthion** $C_{10}H_6(NS)C_{10}H_5O$, F. 245⁰, aus Phenyldinaphthiazim durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren (A. **322**, 52).

**Oxyphenthiazon, Thionol** $HO.C_6H_3(NS)C_6H_3O$, aus Thionin beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, sowie aus Hydrochinon, p-Amidophenol und Schwefel und darauffolgende Oxydation. Aus Hydrochinon, p-Phenylendiamin und Schwefel erhält man ebenso: **Thionolin** $NH_2C_6H_3(NS)C_6H_3{:}O$ (C. 1899 II, 548).

Erhitzt man Hydrochinon mit Ammoniak und Schwefel oder wird ein Gemisch von p-Amidophenol und p-Phenylendiamin oder p-Amidophenol allein oder schliesslich ein Gemisch von Thionol und Thionolin mit Schwefel erhitzt, so erhält man schwarze substantive Baumwollfarbstoffe, welche wahrscheinlich Oxy- und Amidoderivate eines **Tetraphentrithiazins**

$C_6H_4\!<^{N}_{S}\!>C_6H_2\!<^{N}_{S}\!>C_6H_2\!<^{N}_{S}\!>C_6H_4$ sind (C. 1897 II, 747; 1898 II, 1151).

## 3. Diazine:

| CH=CH–N<br>CH=CH–N | CH=N—CH<br>CH=CH–N | CH=N–CH<br>CH=N–CH |
|---|---|---|
| Pyridazin | Pyrimidin | Pyrazin |
| Orthodiazin | Metadiazin | Paradiazin. |

## A. Orthodiazine.

I. Pyridazine oder Orthodiazine entstehen:

1. Aus 1,4-Diketonen mit Hydrazinhydrat; zunächst entstehende Dihydropyrazine gehen z. Th. schon durch Luft oder Autoxydation in die Pyridazine über (B. **36**, 491):

$$\begin{array}{l} CH_2_COC_6H_5 \\ \dot{C}H_2_COCH_3 \end{array} + \begin{array}{l} NH_2 \\ \dot{N}H_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH{=}C(C_6H_5).NH \\ \dot{C}H{=}C(CH_3).\dot{N}H \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH{=}C(C_6H_5)_N \\ \dot{C}H{=}C(CH_3)_\ddot{N} \end{array}.$$

2. Aus Pyridazonen (S. 797) entstehen mit $POCl_3$: Chlorpyridazine, welche durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor Pyridazine liefern (B. **34**, 4227):

$$\begin{array}{l} CH_3C_CO_NH \\ H\ddot{C}{=}CH{=}\dot{N} \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3C_CCl{=}N \\ H\ddot{C}_CH{=}\dot{N} \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3C_CH{=}N \\ H\ddot{C}_CH{=}\dot{N} \end{array}.$$

3. Phtalazine und Phenazone (S. 798, 799), die Benzo- und Dibenzoderivate des Pyridazins, werden durch Permanganat zu Pyridazincarbonsäuren oxydirt (B. **36**, 3373):

$$C_6H_4\begin{cases} CH{=}N \\ CH{=}\dot{N} \end{cases} \rightarrow \begin{array}{l} COOH \\ \dot{C}_CH{=}N \\ \ddot{C}_CH{=}\dot{N} \\ \dot{C}OOH \end{array}; \quad \begin{array}{l} C_6H_4.N \\ \ \ | \quad \| \\ C_6H_4.\dot{N} \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CO_2HCO_2H \\ \dot{C}{=\!=}\dot{C}{-\!-}N \\ \dot{C}{=\!=}\ddot{C}{-\!-}\dot{N} \\ \dot{C}O_2H\dot{C}O_2H \end{array}$$

**Pyridazin**, *o-Diazin* $\begin{array}{l} (5)\ CH{=}CH_N\ (1) \\ (4)\ \dot{C}H{=}CH_\ddot{N}\ (2) \end{array}$ od. $\begin{array}{l} CH_CH{=}N \\ \ddot{C}H_CH{=}\dot{N} \end{array}$, F. —8⁰, Kp. 208⁰, entsteht 1. aus Nitrosuccinaldehyd, bez. dem durch Zersetzung desselben gebildeten Fumardialdehyd (s. Bd. I) mit Hydrazinhydrat (C. **1903 I**, 652), 2. aus Pyridazin-3-carbonsäure oder 3. der Tetracarbonsäure durch Abspaltung der Carboxylgruppen. Pyridazin riecht pyridinähnlich, bildet mit Säuren leicht lösliche Salze, verbindet sich mit $AuCl_3$, $HgCl_2$ u. a. m.

3-**Methyl-**, 3-**Phenyl-**, 5,3-**Methylphenylpyridazin**, Kp. 214⁰, F. 103⁰ (Kp. 332⁰), F. 95⁰, wurden aus den entsprechenden Pyridazonen nach Methode 2 (s. oben) gewonnen. 3,6-**Methylphenylpyridazin**, F. 103⁰, 3,6-**Diphenylpyridazin**, F. 222⁰, 3,4,6-**Triphenylpyridazin**, F. 171⁰, aus 1,4-Diketonen nach Methode 1 (s. oben). 3,6-**Dimethylpyridazin**, F. 24—33⁰, Kp. 210—216⁰, sehr hygroskopisch, entsteht aus Dihydrodimethylpyridazindicarbonester (s. u.) durch Erhitzen mit Barythydrat (B. **36**, 497). 3-Methylpyridazin condensirt sich wie Chinaldin (S. 740) mit Benzaldehyd und Phtalsäureanhydrid.

**Pyridazin-3-carbonsäure** wird aus dem nach Methode 2 (s. oben) dargestellten 3-(Oxyphenyl)pyridazin durch Oxydation mit Permanganat gewonnen (B. **32**, 395). 6-**Phenylpyridazin-3-carbonsäure**, F. 131⁰, aus 3,6-Methylphenylpyridazin mit verd. Salpetersäure (B. **36**, 491). 3,6-**Dimethylpyridazin-4,5-dicarbonester**, F. 56⁰, aus seinem Dihydroderivat (s. u.) mit Salpetersäure (B. **36**, 497). **Pyridazin-4,5-dicarbonsäure**, F. 213⁰ u. Z. aus Phtalazin, **Pyridazintetrocarbonsäure** aus Phtalazon (s. oben).

Dihydropyridazine werden aus 1,4-Diketonen und Hydrazinen statt oder neben den ebenfalls zu erwartenden n-Amidopyrrolen erhalten; vgl. oben Bildungsweise 1 der Pyridazine. 1-**Phenyl-3-methyldihydropyrazin**, F. 197⁰ u. Z., aus Lävulinsäurealdehyd mit Phenylhydrazin (B. **31**, 45). 3,4,6-**Triphenyldihydropyrazin**, F. 187⁰, aus Desylacetophenon (S. 513) mit Hydrazin geht durch Erhitzen oder Behandlung mit Chromsäure in das entsprechende Pyridazin (s. oben) über. 1,3,4,6-**Tetraphenyldihydropyridazin** $C_4H_2(C_6H_5)_4N_2$, F. 149⁰, aus Desylacetophenon und Phenylhydrazin liefert bei der trockenen Destillation 1,3,4-Triphenyl-

pyrazol (S. 652) (A. **289**, 310). 3,6-**Dimethyldihydropyrazindicarbonester** $\frac{N=C(CH_3).CHCO_2C_2H_5}{N=C(CH_3).CHCO_2C_2H_5}$, entsteht aus Diacetbernsteinsreester mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung und liefert mit einem zweiten Mol. Hydrazin das Cyclohydrazid der Säure (B. **36**, 497; **37**, 91).

Ketodihydropyridazine oder Pyridazone und Ketotetrahydropyridazine oder Pyridazinone entstehen aus 1,4-Ketocarbonsäureestern mit Hydrazinhydrat oder monsubstituirten Hydrazinen und sind somit als Ringhomologe der Pyrazolone (S. 658) zu betrachten:

$$\frac{CBr.CHO}{CBr.COOR} + \frac{NH_2}{NH_2} \rightarrow \frac{CBr_CH=N}{CBr_CO_NH}; \quad \frac{CH_2.COCH_3}{CH_2.COOR} + \frac{NH_2}{NH_2} \rightarrow \frac{CH_2.C(CH_3):N}{CH_2_CO—NH}$$

Die Pyridazinone werden durch Brom leicht zu Pyridazonen oxydirt. Die Pyridazone geben mit $POCl_3$: Chlorpyridazine (S. 796), deren Chloratom leicht substituirbar ist.

Pyridazone: **Dibrompyridazon**, F. 224⁰, aus Mucobromsäure mit Hydrazin (s. oben). 3-**Methylpyridazon**, F. 143⁰, 3-**Phenylpyridazon**, F. 202⁰, 5,3-**Methylphenylpyridazon**, F. 190⁰, 1-**Phenyl-3-methylpyridazon**, F. 82⁰, aus den entsprechenden Pyridazinonen mit Brom (B. **34**, 4227 u. a. O.).

Pyridazinone: **Pyridazinon** $C_4H_6ON_2$, Kp. 170⁰, entsteht durch Verseifen und $CO_2$-Abspaltung aus **Pyridazinon-3-carbonsäureester** $C_4H_5ON_2.CO_2R$, F. 172⁰, dem Condensationsproduct von Hydrazin mit Succinyloameisensäureester oder Formylbernsteinsäureester (B. **28**, R. 239); beim Kochen mit Alkalien zerfällt Pyridazinon leicht unter Hydrazinabspaltung. 3-**Methylpyridazinon**, F. 94⁰ und 3-**Phenylpyridazinon**, F. 149⁰, entstehen aus Lävulinsäureester und Benzoylpropionsäureester, 3-**Phenylpyridazinon-5-carbonsäureester**, F. 156⁰, aus Benzoylisobernsteinsäureester mit Hydrazinhydrat (B. **28**, R. 68); 5,3-**Methylphenylpyridazinon**, F. 157⁰, aus Benzoylisobuttersäure mit Hydrazin (B. **34**, 4230). 1-**Phenyl-3-methylpyridazinon** $C_4H_4(CH_3)ON_2C_6H_5$, F. 107⁰, Kp. 340 bis 350⁰, gibt durch Behandlung mit $PCl_5$ und Eiswasser 1-Phenyl-3-methylpyridazon (s. o.), daneben entsteht Phenylmethylchlorpyridazon, welches durch $NaOC_2H_5$ in Phenylmethylaethoxypyridazon übergeführt werden kann; durch Verseifen bildet das letztere Phenylmethyloxypyridazon, das durch Erhitzen mit HCl auf 170⁰ Umlagerung in 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäure (S. 656) erfährt:

$$\frac{C(OH)_CO—NC_6H_5}{CH—C(CH_3)=N} \longrightarrow \frac{COOH.C- -N(C_6H_5)}{CH_C(CH_3)} \geqslant N.$$

Diketotetrahydropyridazin ist das **Maleïnsäurehydrazin** $\frac{CH_CO_NH}{CH_CO_NH}$, F. über 250⁰, welches neben dem isomeren Maleïnhydrazil oder n-Amidomaleïnimid aus Maleïnsäureanhydrid und Hydrazin entsteht (B. **28**, R. 429). Diketohexahydropyridazine oder Orthopiperazone sind die cyclischen Hydrazide der Bernsteinsäurereihe, welche durch Erhitzen der Chloride dieser Säuren mit den salzsauren Hydrazinen gebildet werden (S. 150):

**n-Phenylorthopiperazon** $\frac{CH_2_CO_NC_6H_5}{CH_2_CO_NH}$.

II. Benzorthodiazine: Es sind zwei isomere Benzorthodiazine denkbar, je nachdem sich der Benzolring an die C-Atome (3) und (4) oder (4) und (5) des Orthodiazins (S. 796) anschliesst:

es entsprechen diesen beiden Isomeren: die **Cinnolin-** und die **Phtalazinderivate**:




**Cinnolin** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH=CH\\ N=\!=N\end{smallmatrix}$, F. 39⁰, starke Base, giftig, Jodmethylat, F. 168⁰. — Alle bisher bekannt gewordenen Cinnolinderivate sind von der **Oxycinnolincarbonsäure** $C_6H_4[C_2N_2(OH)(COOH)]$, F. 260⁰, aus gewonnen worden, welche aus o-Phenylpropiolsäurediazochlorid beim Erwärmen mit Wasser entsteht (S. 365).

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}C\equiv CCOOH\\ N_2(OH)\end{smallmatrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(OH)-CCOOH\\ N=\!=\!=N\end{smallmatrix}.$$

Die Säure gibt durch $CO_2$-Abspaltung **Oxycinnolin** $C_8H_5N_2(OH)$, F. 225⁰, dieses mit $PCl_5$ **Chlorcinnolin** $C_8H_5N_2Cl$, dessen Chloratom sich leicht durch OH, $OC_2H_5$, $NHC_6H_5$ u. dergl. ersetzen lässt. Durch Reduction mit Eisenfeile und Schwefelsäure liefert das Chlorcinnolin: **Dihydrocinnolin** $C_6H_4(C_2H_4N_2)$, F. 88⁰, welches durch HgO zu Cinnolin oxydirt wird (B. **25**, 2847; **30**, 521).

**Phtalazin** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH=N\\ CH=N\end{smallmatrix}$, F. 91⁰, Kp.₂₉ 189⁰, Chlorhydrat, F. 231⁰, entsteht aus ω-Tetrachlor- oder besser Tetrabrom-o-xylol (S. 297) mit Hydrazinlösung: $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CHBr_2\\ CHBr_2\end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix}H_2N\\ H_2N\end{smallmatrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH=N\\ CH=N\end{smallmatrix}$ und wird auch aus Chlorphtalazin durch Reduction mit Phosphor und HJ-Säure erhalten (B. **30**, 3024; **36**, 3377); mit Jodmethyl liefert Phtalazin ein Jodmethylat $C_8H_6N_2.JCH_3$, aus welchem mit Silberoxyd: n-Methylphtalazon (S. 799), mit Kalilauge neben n-Methylphtalazon: **Dihydro-n-methylphtalazin** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH=N\\ CH_2-NCH_3\end{smallmatrix}$ entsteht, das sich schon an der Luft sehr bald zu n-Methylphtalazon oxydirt (vgl. auch die ähnlichen Umsetzungen der Alkylchinoliniumjodide S. 739 u. a. m.). Durch Reduction mit Natriumamalgam gibt Phtalazin: **Tetrahydrophtalazin** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2-NH\\ CH_2-NH\end{smallmatrix}$, mit Zinkstaub und Salzsäure o-Xylylendiamin $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$ (S. 296) (B. **26**, 2210; **28**, 1830, 2210). Durch alkal. Permanganatlösung wird Phtalazin zu Pyridazin-4,5-dicarbonsäure oxydirt (B. **36**, 3378).

**Chlorphtalazin** $C_6H_4(C_2HClN_2)$, F. 113⁰, sowie **Methyl-**, **Propyl-** und **Isobutylchlorphtalazin**, F. 130⁰, 67⁰ und Oel, entstehen aus Phtalazon und alkylirten Phtalazonen mit $POCl_3$. Bei der Reduction geben diese Chloride Derivate des Isoïndols, Chlorphtalazin liefert: Dihydroïsoïndol $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix}>NH$ (S. 296; Derivate s. B. **33**, 2810), Methylchlorphtalazin: Methylisoïndol $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CH_3)\\ CH_2\ -\end{smallmatrix}>N$, das durch weitere Reduction Methyldihydroisoïndol bildet; ähnlich verhalten sich die Homologen (B. **29**, 1434). Durch vorsichtige Reduction mit Phosphor und HJ-Säure werden indessen die Chlorphtalazine nur bis zu den Phtalazinen reducirt (B. **30**, 3022; **32**, 2014).

**Methylphtalazin** $C_6H_4<{CH{=}N \atop C(CH_3){:}N}$, F. 74°, condensirt sich wie Chinaldin (S. 740) mit Phtalsäureanhydrid, Chloral, Benzaldehyd zu $(C_8H_5N_2)CH{:}C_2O_2C_6H_4$, $(C_8H_5N_2)(CH_2.CH(OH)CCl_3$, $(C_8H_5N_2)CH{:}CHC_6H_5$ (B. **30**, 3033). **Aethylphtalazin** $C_8H_5N_2(C_2H_5)$, F. 23°, $Kp._{16}$ 190° aus Aethylchlorphtalazin.

Ketodihydrophtalazine, Phtalazone werden aus aromatischen o-Aldehydo- und o-Ketoncarbonsäuren mit Hydrazinen gewonnen:

$$\text{Phtalaldehydsäure}\quad C_6H_4<{CHO \atop COOH} + {H_2N \atop H_2N} \longrightarrow C_6H_4<{CH{=}N \atop CO{-}NH}\quad \text{Phtalazon.}$$

**Phtalazon** $C_8H_6ON_2$, F. 183°, Kp. 337°, kann auch aus Phtalazoncarbonsäure, dem Condensationsproduct der Phtalonsäure mit Hydrazin (B. **33**, 2808), gewonnen werden; Phtalazon bildet mit alkoholischem Kali Phtalazonkalium $C_8H_5ON_2K$, mit Acetylchlorid: n-Acetylphtalazon, mit Jodmethyl: n-Methylphtalazon, welches auch aus Phtalazinjodmethylat (S. 798) gewonnen werden kann.

**c-Methylphtalazon** $C_6H_4<{C(CH_3){=}N \atop CO{-}NH}$, F. 220°, Kp. 348°, aus o-Acetophenoncarbonsäure (B. **26**, 524, 535). **c-Aethyl-, Propyl- Isobutyl-** und **Benzylphtalazon**, F. 169°, 156°, 113° und 152° (B. **29**, 1434; **32**, 2016).

Diketophtalazine sind die cycl. Hydrazide der o-Phtalsäuren, sie entsprechen den Orthopiperazonen (S. 797), können daher auch als Benzorthopiperazone beneichnet werden: **Phtalylhydrazin** $C_6H_4<{CO{-}NH \atop CO{-}NH}$, F. über 250°, entsteht aus Phtalsäureester, -chlorid oder -anhydrid mit Hydrazin (J. pr. Ch, [2] **52**, 447; **54**, 66). **Phtalylphenylhydrazin** (S. **307**) aus Phtalylphenylhydrazid beim Erhitzen (B. **28**, R. 429).

### III. Dibenzorthodiazin ist das

$$\textbf{Phenazon}\quad CH\Big\langle{CH{=}CH \atop CH{-}C}\Big\rangle C{-}C\Big\langle{CH{=}CH \atop C{-}CH}\Big\rangle CH\quad (\text{C–C über } N{=}N \text{ verbunden}),$$

gelbe Nadeln, F. 156°, ist isomer mit Phenazin (S. 813), es entsteht aus $o_2$-Dinitrodiphenyl (S. **447**) durch electrolytische Reduction oder Reduction mit Natriumamalgam und Methylalkohol, eine intramolekulare Bildung der Azogruppe:

$$C_6H_4{\diagup NO_2 \quad O_2N \diagdown \atop \text{———————}}C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4{\diagup N{=}N \diagdown \atop \text{———}}C_6H_4;$$

als Zwischenproducte entstehen dabei Phenazondioxyd und Phenazonmonoxyd; Phenazonoxyd (F. 139°) entsteht auch sehr glatt aus $o_2$-Dinitrodiphenyl mit Schwefelnatrium, es wird durch Zinnchlorür zu Phenazon reducirt (B. **37**, 24). Ferner entsteht das Phenazon beim Erhitzen des Diphenylen-$o_2$-dihydrazins (S. 448) mit Salzsäure auf 150°. Durch Reduction von Phenazon mit HCl und Zinn entsteht **Dihydrophenazon** $C_{12}H_8(N_2H_2)$ (B. **24**, 3083). Phenazon ist eine Base; es verbindet sich mit Alkylhaloïden (B. **37**, 25). Die Beziehungen des Phenazons zum Orthodiazin oder Pyridazin ergeben sich aus seiner Oxydation mittelst $MnO_4K$ zu Pyridazintetracarbonsäure (S. 796).

**Tolazon** $(C_7H_6)_2N_2$, F. 187°, entsteht aus $o_2$-Dinitroditolyl (B. **26**, 2239). 3,6-**Dimethylphenazon**, F. 188°; 3,6-**Diaminophenazon**, F. 265° (B. **37**, 23).

## B. Metadiazine.

**I. Pyrimidine:** Pyrimidine oder Metadiazine sind die Analoga der Glyoxaline (S. 671) und können wie diese als cyclische Amidine betrachtet werden. Zu den Pyrimidinen ist auch das Purin und seine Abkömmlinge zu rechnen, welche einen Zwillingskern aus Pyrimidin und Glyoxalin enthalten. Die Purinkörper wurden wegen ihrer Beziehungen zur Harnsäure und den Ureïden der Malonsäurereihe grösstentheils schon in Bd. I abgehandelt. — Pyrimidine entstehen:

1. Aus Carbonsäureamidinen mit 1,3-Diketonen (Pinner, B. 26, 2125):

$$C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{\ll NH}{< NH_2} + CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{< COCH_3}{< COCH_3} = C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{\ll N-C(CH_3)}{< N=C(CH_3)}\!>\!CH.$$

Aus Amidinen und β-Ketonsäureestern entstehen: Oxypyrimidine, mit Cyanessigester Aminooxypyrimidine. An Stelle der Amidine können Harnstoffe, Thioharnstoffe und Guanidine treten, es entstehen so Dioxypyrimidine (Uracile), Amidooxy-, Diamidooxy-pyrimidine u. s. w., die z. Th. als Auf- und Abbauproducte der Puringruppe (s. oben) schon in Bd. I beschrieben wurden, z. B.:

$$CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{\ll NH}{< NH_2} + CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{< COCH_3}{< COOC_2H_5} \rightarrow CH_3C\genfrac{}{}{0pt}{}{\ll N-C(CH_3)}{< N=C(OH)}\!>\!CH,$$

$$NH_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\ll NH}{< NH_2} + CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{< CN}{< CN} \rightarrow NH_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\ll N-C(NH_2)}{< N=C(NH_2)}\!>\!CH.$$

Die Oxypyrimidine setzen sich mit $POCl_3$ zu gechlorten Pyrimidinen um, welche durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser meist leicht zu den Pyrimidinen reducirt werden.

2. Aus Nitrilen (Cyanalkylen) entstehen Aminopyrimidine, sog. Kyanalkine, beim Erhitzen mit Natrium oder Natriumalkoholat auf 150°. Die Structur der Kyanalkine erhellt aus ihrer Umwandlung mittelst salpetriger Säure in die nach Bldgw. 1 darstellbaren Oxypyrimidine u. s. w. (B. 22, R. 327):

$$3CH_3CN \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3C{=\!=}N{-\!-}CCH_3}{N{=}C(NH_2){-}CH} \longrightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3C{=\!=}N{-\!-}CCH_3}{N{=}C(OH){-}CH}.$$

Als Zwischenproducte bei der Bildung der Kyanalkine sind die Dicyanalkyle, z. B. $CH_3C(NH_2){:}CHCN$, anzunehmen, die sich mit einem dritten Mol. des Nitrils zu den Aminopyrimidinen vereinigen. Auch aus Gemengen zweier Alkylcyanide entstehen mit Natrium oder Natriumalkoholat Kyanalkine.

**Pyrimidin** $(\beta)CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\overset{(\alpha)}{\ll CH-N}}{\underset{(\gamma)}{< CH=N}}\!>\!CH(\mu)$ oder $(5)CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\overset{(6)\ (1)}{\ll CH-N}}{\underset{(4)\ (3)}{< CH=N}}\!>\!CH(2),$

F. 21°, Kp. 124°, wasserlösliche Base von narcotischem Geruch, durch Sublimat fällbar, entsteht aus Pyrimidin-α-carbonsäure durch trockene Destillation, aus Tri- oder Tetrachlorpyrimidin durch Kochen mit Zkstaub und Wasser (B. 33, 3366; 34, 4178).

Auf ähnlichem Wege, nämlich durch Reduction gechlorter Pyrimidine

wurden gewonnen: α-**Methylpyrimidin**, Kp. 142⁰, α,β-**Dimethylp.**, F. 3⁰, Kp. 177⁰, **α,γ-Dimethylp.**, F. 25⁰, Kp. 159⁰, **α,μ-Dimethylp.**, Kp. 146⁰, **α,β-Methylaethylp.**, Kp. 193⁰, **α,μ-Methylphenylp.**, F. 22⁰, Kp. 279⁰, **α,μ-Diaethyl-β-methylp.**, *Kyanconiin*, Kp. 205⁰, eine dem Coniin (S. 764) ähnlich wirkende Base (B. **22**, R. 328; **34**, 2825, 3956; **35**, 1575; **36**, 1915). **α,γ-Dimethyl-μ-phenylp.**, F. 83⁰, Kp. 276⁰, aus Benzamidin und Acetylaceton (s. oben).

Die in Nachbarschaft zu den N-Atomen stehenden Methylgruppen lassen sich wie bei Picolin, Chinaldin u. s. w. mit Benzaldehyd condensiren zu P.[α]CH: $CHC_6H_5$, P.[α,γ]$(CH:CHC_6H_5)_2$ etc. (B. **36**, 3383). Das aus Methyluracil (s. u.) besonders leicht darstellbare α-Methylpyrimidin wird durch Reduction mit Na und Alkohol zu 1,3-Diaminobutan gespalten (B. **36**, 1924).

Carbonsäuren entstehen aus den Methylpyrimidinen durch Oxydation mit $MnO_4K$; $CO_2H$-Gruppen in Nachbarschaft zu den N-Atomen sind leicht abspaltbar: **Pyrimidin-α-carbonsäure** aus α-Methylp., **β-Methylp.-α-carbonsäure** aus α,β-Dimethylp. (B. **34**, 2825), **γ-Methylp.-α-carbonsäure** entsteht aus α,γ-Dimethylp. neben **α,γ-Pyrimidindicarbonsäure** (B. **34**, 3956). **α,β-Pyrimidindicarbonsäure** entsteht aus Chinazolin (*Benzopyrimidin* S. 803) durch Oxydation mit $MnO_4K$, gibt beim Erhitzen **Pyrimidin-β-carbonsäure** (B. **37**, 3647).

Oxypyrimidine besitzen zugleich Phenol- und Basencharacter, sie sind andrerseits desmotrop mit den Ketoderivaten hydrirter Pyrimidine. Die Desmotropie lässt sich allgemein durch die folgenden Formeln ausdrücken:

$\left(\begin{matrix}CH.N.CO\\CH.CH.N\end{matrix}\right)H$, $\left(\begin{matrix}CO.N.CH\\CH.CH.N\end{matrix}\right)H$, $\left(\begin{matrix}CO.N.CH\\CH.CO.N\end{matrix}\right)H_2$, $\left(\begin{matrix}CO.N.CO\\CH.CH.N\end{matrix}\right)H_2$, $\left(\begin{matrix}CO.N.CO\\CH.CO.N\end{matrix}\right)H_3$,

welche andeuten sollen, dass die ausgeklammerten H-Atome an die O-, die N- oder die C-Atome gebunden sein können. Analoge Desmotropie zeigt sich auch bei den Amino- und den Aminooxypyrimidinen. Zu dieser Gruppe sind daher auch die Ureïde, Thioureïde und Guaneïde der β-Ketonsäuren (Uracile etc.) und der Malonsäurereihe (Barbitursäure etc.) zu rechnen.

Monoxypyrimidine: **μ-Phenyl-α-oxypyrimidin**, *μ-Phenyl-α-pyrimidon*, F. 208⁰, $Kp._{30}$ 260—263⁰, aus seiner Carbonsäure, deren Ester, F. 214⁰, aus Benzamidin oder Benzamidoxim mit Dicarboxyglutaconsäureester entstehen (B. **30**, 1488, 1564). **μ,α-Dimethyl-γ-oxyp.**, F. 192⁰, aus Acetessigester und Acetamidin oder aus Kyanmethin (s. u.) mit salpetriger Säure. **α,γ-Dimethyl-μ-oxyp.**, F. 198⁰, aus Acetonylaceton und Harnstoff (B. **34**, 3956). **α,μ-Methylphenyl-γ-oxyp.**, F. 216⁰ (B. **35**, 1575).

Dioxypyrimidine oder Uracile aus β-Ketonsäureestern und Harnstoff, sowie aus Amidooxypyrimidinen mit $NO_2H$ oder Erhitzen mit Salzsäure, sowie schliesslich aus Hydrouracilen mittelst Brom; s. Bd. I: Uracil, Methyluracil, ferner **α,β-Dimethyl-γ,μ-dioxypyrimidin**, F. 290⁰, **α,β-Methylaethyl-γ,μ-dioxyp.** (B. **36**, 1915) u. a. m.

Trioxypyrimidin ist die Barbitursäure oder Malonylharnstoff.

Aminopyrimidine sind die Kyanalkine (vgl. Bldgw. 2 S. 800): **Kyanmethin**, *μ,α-Dimethyl-γ-aminop.*, F. 180⁰, **Kyanaethin**, *μ,α-Diaethyl-β-methyl-γ-aminop.*, F. 189⁰, **Kyanbenzylin**, *μ,α-Dibenzyl-β-phenyl-γ-aminop.*, F. 106⁰ (B. **29**, R. 787).

2- und 6-**Aminopyrimidin** und 2,6-**Diaminopyrimidin** aus ihren Halogensubstitutionsproducten durch Reduction (B. **34**, 3362; **36**, 2227). **α,γ,μ-Triamidopyrimidin**, F. 246⁰, aus α,γ,μ-Trichlorpyrimidin mit $NH_3$ bei 200⁰, sowie aus Guanidin und Malonitril mittelst Na-aethylat (B. **37**, 4544), gibt mit $N_2O_3$ Nitrosotriamidop., welches sich zu **μ,α,β,γ-Tetramidopyrimidin**

reduciren lässt. **α,β,γ-Triamidopyrimidin** gibt beim Erhitzen mit Ameisensäure Adenin (Bd. I); es entsteht durch Oxydation mit $H_2O_2$ aus α,β,γ-Triamido-μ-thiop. und dieses aus **α,γ-Diamino-μ-thiop.**, welches durch Synthese aus Thioharnstoff und Malonitril gewonnen wird; ebenso wird aus Thioharnstoff und Cyanessigester: **α,γ-Aminooxy-μ-thiop.**, α,β-Diamino-γ-oxy-μ-thiop. und hieraus durch Condensiren mit Ameisensäure und oxydative Abspaltung der SH-Gruppe: Hypoxanthin (Bd. I) gewonnen (A. **331**, 64).

Aminooxypyrimidine entstehen 1. aus β-Ketonsäureestern mit Guanidin z. B. **α,β-Dimethyl-** und **α,β-Methylaethyl-γ-oxy-μ-amidopyrimidin** aus Guanidin mit Methyl- und mit Aethylacetessigester (B. **34**, 2825; **36**, 1915). 2. aus Amidinen mit Cyanessigester und Na-aethylat, z. B. **μ-Methyl- und μ-Phenyl-α-oxy-γ-aminop.** (B. **37**, 2267; C. 1902 II, 1229). α,β-Diamino-γ,μ-dioxyp. und β-Amino-α,γ,μ-trioxyp. (*Uramil*) dienen zum Aufbau der Harnsäure (Bd. I).

Chlorpyrimidine entstehen aus den Oxypyrimidinen mit $POCl_3$ und sind, da sich die Cl-Atome leicht durch $NH_2$, OR, SH, H substituiren lassen, wichtige Zwischenproducte: **α,γ-Dimethyl-μ-chlorpyrimidin**, F. 38°, Kp. 223°, **α-μ-Dimethyl-** und **α,μ-Methylphenyl-γ-chlorp.** (B. **34**, 3956; **35**, 1575). **α-Methyl-γ,μ-dichlorp.**, F. 47°, Kp. 219°, **α,β-Dimethyl-γ,μ-dichlorp.**, F. 71°, **α,β-Methylaethyldichlorp.**, F. 39° (B. **34**, 2825; **36**, 1915). **α,γ,μ-Trichlorpyrimidin**, F. 21°, Kp. 213°, aus Barbitursäure **α,β,γ,μ-Tetrachlorp.**, F. 70°, aus Dialursäure (B. **34**, 4176); mit $NH_3$ gibt Trichlorpyrimidin je nach der Temperatur Aminodichlorp., Diaminochlorp. oder Triaminop. (s. oben). **μ-Phenyl-β-chlorp.**, F. 96°, und **μ-Phenyl-β-bromp.**, F. 104°, entstehen aus ihren Carbonsäuren, die aus Mucochlor- und Mucobromsäure mit Benzamidin entstehen (B. **35**, 3169).

Hydropyrimidine: Tetrahydropyrimidine entstehen aus 1,3-Diaminen mit Carbonsäuren oder 1,3-Dibromiden mit Carbonsäureamidinen: **μ-Methyltetrahydropyrimidin** $CH_2<{CH_2-N \atop CH_2.NH}>CCH_3$, F. cc. 73°, $Kp._{20}$ 120—126°, aus Trimethylendiamin mit Essigsäure, **α,γ,μ-Trimethyltetrahydrop.**, cis- und trans-Form: F. 73° und 102°, aus den beiden Formen des 2,4-Diaminobutans mit Essigsäure (B. **32**, 1191; **36**, 334). **μ-Phenyltetrahydrop.** aus Trimethylenbromid und Benzamidin (B. **26**, 2122). **μ-Phenyl-β-ketotetrahydrop.**, F. 91°, aus Diaminoaceton und Benzoylchlorid (B. **25**, 1564; **27**, 277). **α,γ,γ-Trimethyl-μ-ketotetrahydrop.** $C<{C(CH_3)-NH \atop C(CH_3)_2.NH}>CO$, F. 194°, aus dem Harnstoffderivat des Diacetonamins $NH_2CONHC(CH_3)_2.CH_2COCH_3$ (B. **32**, 3156).

**n-Diphenylhexahydropyrimidin** $CH_2(N(C_6H_5))_2(CH_2)_3$, F. 87°, aus Trimethylendianilin mit Formaldehyd (B. **32**, 2253).

Keto- und Iminoderivate von Di-, Tetra- und Hexahydropyrimidinen sind die desmotropen Formen der Mono-, Di- und Trioxypyrimidine, Aminop. und Aminooxyp. (s. oben).

Das **Purin** und seine Abkömmlinge enthalten, wie bereits erwähnt, einen Zwillingsring aus Pyrimidin und Glyoxalin; man hat die Purine grossentheils aus α,β-Diamino- oder Oxyaminopyrimidinen aufgebaut (s. oben). — Einen ähnlichen Heterozwillingsring wie die Purine enthalten auch die aus **Alloxan** und o-Phenylendiaminen entstehenden sog. Alloxazine (B. **32**, 1650 u. a. O.):

$${N{=}CH{-}C{-}N \atop \dot{C}H{=}N{-}\ddot{C}{-}NH}>CH \qquad {N{-}CO{-}C{=}N \atop \dot{C}O{-}NH{-}\dot{C}{=}N}>C_6H_4$$

Purin — Alloxazin.

**II. Chinazoline:** Benzometadiazine oder Benzopyrimidine sind die Chinazoline, auch *Phenmiazine* genannt. Chinazoline sind metamer mit den Phtalazinen und den Cinnolinen (S. 798) einerseits und den Chinoxalinen (S. 809) andrerseits; man kann sie sich auch abgeleitet denken von den Chinolinen oder Isochinolinen durch Azoringsubstitution:

Chinazoline entstehen aus den Acidylderivaten des o-Amidobenzaldehyds und der o-Amidobenzoketone (S. 230, 235, 462) durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak (B. **28**, 279):

o-Acetamino-benzaldehyd $C_6H_4 <^{CHO}_{NH_COCH_3} \xrightarrow{NH_3} C_6H_4 <^{CH=N}_{N=CCH_3}$ α-Methyl-chinazolin.

Chinazoline entstehen ferner aus den Dihydrochinazolinen durch Oxydation mit Ferricyankali (B. **36**, 810).

Die Chinazoline sind beständige, unzersetzt destillirende tertiäre Basen, welche Jodalkyl addiren: durch Natrium und Alkohol werden sie zu Dihydrochinazolinen reducirt (B. **26**, 1385); durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig werden Chinazoline, in denen die dem Benzolkern benachbarte CH-Gruppe frei ist, in Ketodihydrochinazoline (oder Oxychinazoline, S. 804) übergeführt.

**Chinazolin** $C_6H_4\begin{cases}CH=N\\N=CH\end{cases}$, F. 48°, Kp. 243°, aus Dihydrochinazolin mit Ferricyankali; verbindet sich mit Jodmethyl, das Jodmethylat gibt mit Kalilauge n-Methylchinazolinhydroxyd $C_8H_7N_2(CH_3)(OH)$, F. 164°, welches beim Destilliren mit Kalilauge in Ameisensäure und o-Aminobenzaldehydmethylimid $NH_2C_6H_4CH{:}NCH_3$ zerlegt wird (B. **37**, 3650). Durch $MnO_4K$ wird Chinazolin z. Th. zu β-Oxychinazolin, anderntheils aber zu Pyrimidin-4,5-dicarbonsäure (S. 801) oxydirt (B. **37**, 3646).

**α-Methylchinazolin** $C_8H_5(CH_3)N_2$, F. 41°, Kp. 248°; aus o-Acetaminobenzaldehyd oder α-Methyldihydrochinazolin (B. **36**, 810). **α,β-Dimethylchinazolin**, Oel, Kp. 249°; aus o-Acetamidoacetophenon mit $NH_3$. **α-Phenylchinazolin** $C_8H_5(C_6H_5)N_2$, F. 101°, entsteht aus o-Benzoylamidobenzaldehyd mit $NH_3$, sowie aus o-Amidobenzyl-benzamid statt des zu erwartenden Dihydroderivats (S. 804). **α-Methyl-β-phenylchinazolin** $C_8H_4(CH_3)(C_6H_5)N_2$, F. 48°, aus o-Acetamidobenzophenon, gibt mit Chromsäure **β-Phenylchinazolin-α-carbonsäure.**

Chlorchinazoline entstehen aus Ketohydrochinazolinen mit $PCl_5$: α- und **β-Chlorchinazolin**, F. 108° und 96°, aus α- und β-Chinazolon, **α-Chlor-β-phenylchinazolin**, F. 113°, aus Phenyl-α-chinazolon (B. **29**, 1310). **α,β-Dichlorchinazolin**, F. 115°, aus Benzoylenharnstoff (S. 806).

51*

Dihydrochinazoline, welche dieselbe Atomgruppirung $\begin{matrix}-N= \\ -NH-\end{matrix}>CR$ wie die Anhydrobasen der o-Phenylendiamine, die Benzimidazole (S. 676), enthalten, sind als Ringhomologe der letzteren: als *Anhydrobasen* der o-*Amidobenzylamine* oder *Benzylendiamine* (S. 221) zu betrachten. Sie entstehen aus Acidylderivaten des o-Amidobenzylamins und dessen Substitutionsproducten durch $H_2O$-Abspaltung (B. **24**, 3096; **25**, 3037; **27**, R. 74; **29**, R. 1131; **37**, 3644):

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH \\ NH_2\ \ \dot{C}OR\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH \\ N\!=\!=\!\dot{C}R\end{matrix}.$$

Die Reaction verläuft ebenso, wenn die Acidylgruppe den aromatischen $NH_2$-Rest substituirt; übrigens vermögen sich o-Amidobenzylacidylamine in o-Acidylamidobenzylamine umzulagern (B. **26**, 1891, R. 374). Zu denselben Anhydrobasen gelangt man auch durch Reduction der entsprechenden o-Nitrobenzylaminderivate (vgl. indessen B. **32**, 1251, 2657).

Die Dihydrochinazoline sind ziemlich starke Basen, die beständige Salze bilden; freier Imidwasserstoff lässt sich leicht durch Alkyl ersetzen. Durch Oxydation gehen sie zunächst in Chinazoline und weiterhin Ketodihydrochinazoline (*Oxychinazoline*) über. Durch Destillation mit Zinkstaub werden sie zersetzt, mit Natrium und Alkohol bilden sie Tetrahydrochinazoline. Es ist zu bemerken, dass von jedem c-Alkylchinazolin 3 isomere im heterocyclischen Kern hydrirte Dihydroderivate möglich sind: I. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH \\ N\!=\!=\dot{C}R\end{matrix}$, II. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N \\ NH-\ddot{C}R\end{matrix}$, III. $C_6H_4<\begin{matrix}CH=N \\ NH-\dot{C}HR\end{matrix}$, die man im Anschluss an die Nomenklatur der Hydrobenzole (S. 375) durch die Präfixe $\Delta_1$, $\Delta_2$, $\Delta_3$ unterscheiden könnte; für das Dihydrochinazolin selbst sind nur 2 Isomere möglich:

**$\Delta_1$-Dihydrochinazolin** $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH \\ N\!=\!=\dot{C}H\end{matrix}$, F. 127°, entsteht aus o-Nitrobenzylformamid durch Reduction oder durch Erhitzen von o-Benzylendiamin mit Ameisensäure (B. **37**, 3645), sowie durch Reduction von α-Chlorchinazolin (S. **803**). -n-**Methyldihydrochinazolin**, F. 92°, Kp. 309°, aus o-Aminobenzylmethylamin mit Ameisensäure. n(3)-**Phenyldihydrochinazolin** $C_8H_7(C_6H_5)N_2$, F. 95°, aus o-Nitrobenzylformanilid oder aus o-Amidobenzylalkohol und Formanilid (C. 1900 II, 615), wird unter dem Namen *Orexin* als hungererregendes Mittel empfohlen. α-**Methyldihydrochinazolin** $C_8H_7(CH_3)N_2$, aus o-Amidobenzylacetamid; β-**Phenyldihydrochinazolin**, F. 166°, aus α-Chlor-β-phenylchinazolin durch Reduction (B. **29**, 1310).

β(4)-Ketodihydrochinazoline, β-Chinazolone (β-*Oxychinazoline*) entstehen ganz ähnlich den Dihydrochinazolinen aus Acidylderivaten des o-Amidobenzamids:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH_2 \\ NH-COCH_3\end{matrix} \text{ oder } C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH \\ NH_2\ \dot{C}OCH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH \\ N\!=\!=\dot{C}CH_3\end{matrix}.$$

Zu gleichen Producten gelangt man durch Erhitzen von Acidylderivaten des Anthranilsäureesters mit $NH_3$ oder prim. Aminen, sowie von Anthranilsäure mit Fettsäureaminen, aus Anthranilsäurethiamid oder Anthranilsäurenitril mit Carbonsäuren oder deren Anhydriden (C. 1903 I, 1270; B. **27**, R. 516;

**28**, R. 783) (S. 266). Ausser nach diesen synthetischen Methoden entstehen β-Ketodihydrochinazoline, wie erwähnt, durch Oxydation von Chinazolinen und Dihydrochinazolinen.

α(2)-Ketodihydrochinazoline, α-Chinazolone werden aus o-Amido-benzaldehyden und -benzolketonen durch Erhitzen mit Harnstoff gewonnen (B. **29**, 1300):

$$C_6H_4<^{CHO}_{NH_2} + \overset{NH_2}{CONH_2} \longrightarrow C_6H_4<^{CH=N}_{NH-CO}.$$

Die Chinazolone haben zugleich schwachen Basen- und Phenolcharacter, können daher auch als Oxychinazoline betrachtet werden, mit Jodalkylen geben sie n-Alkylderivate der Ketoform, die isomeren Alkoxylchinazoline entstehen aus den Chlorchinazolinen (S. 803.).

β(4)-**Ketodihydrochinazolin**, *β-Oxychinazolin* $C_8H_6ON_2$, F. 214°, aus Anthranilsäure mit Formamid u. a. m. (J. pr. Ch. [2] **43**, 215; **51**, 564) gibt mit Jodmethyl n-**Methylketodihydrochinazolin** $C_8H_5ON_2.CH_3$, F. 71°.

α-**Methyl-β-ketodihydrochinazolin**, F. 232°, wird aus o-Acetamidobenzamid oder o-Amidobenzoylacetamid (s. o.), ferner aus Anthranilsäure und Acetonitril (C. 1900 I, 914), sowie durch Oxydation von α-Methylchinazolin (B. **28**, 279) gewonnen; α-**Phenyl-β-ketodihydrochinazolin** $C_8H_5(C_6H_5)NO_2$, F. 236°, durch Oxydation von Phenylchinazolin oder aus o-Benzoylamidobenzamid, n-**Phenyl-β-ketodihydrochinazolin**, F. 139°, durch Oxydation von n-Phenyldihydrochinazolin (B. **24**, 3055) oder aus Anthranilsäure und Formanilid (C. 1899 I, 847).

α-**Ketodihydrochinazolin**, *α-Chinazolon*, entsteht aus o-Amidobenzaldehyd und Harnstoff, sowie durch Oxydation von Benzylen-ψ-thioharnstoff (S. 793) mit $(MnO_4)_2Ba$. *β*-**Phenyl-α-ketodihydrochinazolin**, F. 251°, aus o-Amidobenzophenon und Harnstoff (B. **29**, 1310).

Tetrahydrochinazoline sind durch Reduction von Chinazolinen, Dihydrochinazolinen und Thiotetrahydrochinazolinen (s. u.) erhalten worden und entstehen auch durch Condensation von o-Amidobenzylaminen mit Aldehyden (J. pr. Ch. [2] **53**, 414; **55**, 356). Sie lassen sich leicht zu Orthodiderivaten des Benzols aufspalten:

**Tetrahydrochinazolin** $C_6H_4<^{CH_2-NH}_{NH-CH_2}$, F. 79°, aus o-Amidobenzylamin und Formaldehyd oder aus Dihydrochinazolin durch Reduction mit Na-amalgam (B. **36**, 811). n(3)-**Phenyltetrahydrochinazolin** $C_6H_4(C_2H_5N.C_6H_5)$, F. 119°, wird, aus o-Amidobenzylanilin und Formaldehyd, sowie aus Phenyldihydro- und Phenylthiotetrahydrochinazolin durch Reduction (B. **25**, 2858) oder durch Reduction von n-Phenyl-*β*-ketodihydrochinolin neben Phenyldihydrochinolin oder Orexin (S. 804) gewonnen. *α*(2)-**Phenyltetrahydrochinazolin**, F. 100° (B. **25**, 3033). *β*(4)-**Phenyltetrahydrochinazolin** s. B. **29**, 1308. n-**Dibenzoyl-α,β-dimethyltetrahydrochinazolin** $C_8H_6(CH_3)_2N_2(COC_6H_5)_2$, F. 155° (B. **26**, 1385).

α-Keto- und Thiotetrahydrochinazoline entsprechen den cyclischen Phenylenharnstoffen und -thioharnstoffen (S. 679)

und entstehen diesen ähnlich aus o-Amidobenzylaminen mit $COCl_2$ oder $CS_2$ oder aus Harnstoffderivaten der o-Amidobenzylamine durch $NH_3$- oder Amin-abspaltung (B. **25**, 2856; **27**, R. 74 u. a. O.):

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2-NHC_6H_5\\NH-CO.NHC_6H_5\end{matrix}\right. \text{ oder } C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2-NC_6H_5\\NH_2 \quad CONHC_6H_5\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2-NC_6H_5\\NH-CO\end{matrix}\right. \; (+NH_2C_6H_5)$$

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2-NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right. + CS_2 \dashrightarrow C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2-NC_6H_5\\NH-CS\end{matrix}\right. .$$

Aehnlich entstehen **Diketotetrahydrochinazoline** aus o-Amidobenzamiden mit $COCl_2$, $ClCO_2R$ und dergl. oder aus Harnstoffderivaten des o-Amidobenzamids, sowie der Anthranilsäuren:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CONH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + COCl_2 \longrightarrow C_6H_4\left<\begin{matrix}CO-NH\\NH-CO\end{matrix}\right. .$$

Keto- und Thiotetrahydrochinazoline sind indifferente Körper; ihre Bildung aus Benzometoxazinderivaten, den Imido- und Thiocumazonen, durch Erhitzen mit aromatischen Aminen wurde bereits S. 789 erwähnt. Durch Oxydation liefern sie Diketotetrahydrochinazoline, die auch durch Oxydation von Imidocumazonen entstehen (B. **27**, 2420); die Diketotetrahydrochinazoline haben saure Eigenschaften und lösen sich nur in Alkalien, mit $PCl_5$ geben sie Dichlorchinazoline.

**n(3)-Phenyl-α(2)ketotetrahydrochinazolin** $C_8H_7.ON_2.C_6H_5$, F. 189° (B. **27**, 74), **β-Phenyl-α-ketotetrahydrochinazolin**, F. 193°, wird aus o-Amidobenzhydrol mit Harnstoff, sowie aus dem entsprechenden Phenylthiotetrahydrochinazolin erhalten (B. **29**, 1307; **32**, 2026).

**α-Thiotetrahydrochinazolin** $C_8H_8SN_2$, F. 211°, **n-Phenyl-α-thiotetrahydrochinazolin** $C_8H_7SN_2.C_6H_5$, F. 260° (B. **27**, 2432). **β-Phenyl-α-thiotetrahydrochinazolin**, F. 230°, aus o-Amidobenzhydrol und Rhodanwasserstoff (B. **29**, 1305).

**Diketotetrahydrochinazolin, Benzoylenharnstoff** $C_6H_4(C_2O_2N_2H_2)$, F. über 360°, sublimirbar; **n-Phenyldiketotetrahydrochinazolin** $C_6H_4(C_2O_2NHC_6H_5)$, F. 272° (B. **27**, 974, 2410, R. 392: vgl. auch B. **30**, 1682). **α-Thio-β-ketotetrahydrochinazolin** $C_6H_4(C_2OSN_2H_2)$, F. 284°, aus Anthranilsäureester und Rhodanwasserstoff (B. **30**, 1098; C. 1897 I, 592).

Dem Chinazolin analog constituirt ist das sog. **Copazolin,** welches statt des Benzoringes den Pyridinring enthält. Derivate des Copazolins entstehen aus β-Amino-isonicotinsäure (S. 727), welche Säure mit Formamid **Oxycopazolin**, mit Harnstoff: **Dioxycopazolin** liefert:

$$C_5H_3N\begin{cases}[\gamma]COOH\\[\beta]NH_2\end{cases} + \begin{matrix}NH_2\\|\\COH\end{matrix} \rightarrow C_5H_3N\begin{cases}CO.NH\\ \quad |\\N{=}CH\end{cases}, \; C_5H_3N\begin{cases}COOH\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}NH_2\\|\\CONH_2\end{matrix} \rightarrow C_5H_3N\begin{cases}CO.NH\\ \quad |\\NH.CO\end{cases}$$

Oxycopazolin gibt mit $PCl_5$: **Chlorcopazolin** $C_5H_3N(C_2N_2HCl)$, F. 112°, welches durch HJ-Säure zu **Dihydrocopazolin** $C_5H_3N(C_2N_2H_4)$, F. 145°, reducirt wird (B. **35**, 2831).

## C. Paradiazin $\begin{matrix}(\gamma)\; C-N-C\; (\beta)\\(\delta)\; C-N-C\; (\alpha)\end{matrix}$

I. Paradiazine sind die sog. **Pyrazine**, auch *Piazine* genannt,

die als Pyridine aufgefasst werden können, deren Methingruppe in γ-Stellung durch N ersetzt ist; meist nimmt man indessen an, dass in den Pyrazinen »Parabindung« zwischen den beiden N-Atomen besteht, entsprechend der Formel $N\langle{}^{CH=CH}_{CH=CH}\rangle N$ (Wolff, B. **26**, 722).

Pyrazine entstehen: 1. Aus α-Amidoaldehyden und α-Amidoketonen durch Condensation zweier Moleciile unter Wasser- und Wasserstoffaustritt, sie werden daher auch als *Aldine* oder *Ketine* bezeichnet.

Statt die Amidoketone zu isoliren, kann man die durch Reduction von Isonitrosoketonen gewonnenen Lösungen von Amidoketonen unter Zusatz von $HgCl_2$ als Oxydationsmittel destilliren (B. **26**, 1832, 2207):

$$2\begin{matrix}CH_3CO\\|\\HC{=}NOH\end{matrix} \longrightarrow 2\begin{matrix}CH_3CO\\|\\H_2C{-}NH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3C{-}N{-}CH\\\| \quad | \quad \|\\HC{-}N{-}CCH_3.\end{matrix}$$

2. Auf der intermediären Bildung von α-Amidoketonen beruht auch die Synthese von Pyrazinen aus α-Chlor- oder Bromketoverbindungen mit Ammoniak. Aus β-Bromlävulinsäure und Ammoniak entsteht unter $CO_2$-Abspaltung Tetramethylpyrazin:

$$2\begin{matrix}CH_3CO\\|\\COOHCH_2CHBr\end{matrix} \xrightarrow[-2CO_2-2H_2O]{+2NH_3} \begin{matrix}CH_3C{-}N{-}CCH_3\\\| \quad | \quad \|\\CH_3C{-}N{-}CCH_3\end{matrix}$$

Pyrazine finden sich auch unter den Gährungsproducten des Rübenzuckersaftes: aus Fuselöl sind α,γ-Dimethyl- und Trimethylpyrazin isolirt worden. Pyrazine werden auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Traubenzucker erhalten, es entstehen dabei: Pyrazin, Methyl- und Dimethylpyrazin (B. **30**, 224; J. pr. Ch. [2] **54**, 481).

Die Pyrazine sind auf Lakmus neutral reagirende, schwache Basen, mit Säuren bilden sie leicht dissociirende Salze. Mit Metallsalzen, wie $HgCl_2$, $AuCl_3$, liefern sie wie die Pyridine (S. 716) characteristische Verbindungen.

Durch Reduction mit Natrium werden die Pyrazine in die den Piperidinen entsprechenden Piperazine oder Hexahydropyrazine übergeführt. Alkylirte Pyrazine werden durch Kaliumpermanganat zu Pyrazincarbonsäuren oxydirt, welche leicht $CO_2$ abspalten.

**Pyrazin** $\begin{matrix}CH{-}N{-}CH\\\| \quad | \quad \|\\CH{-}N{-}CH\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}CH{=}N{-}CH\\| \qquad \|\\CH{=}N{-}CH\end{matrix}$, F. 55°, Kp. 115° (B. **27**, R. 396), ist eine schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimirende, heliotropartig riechende Substanz. Es entsteht aus Amidoacetaldehyd oder Amidoacetal durch Destillation mit Sublimatlösung, ferner aus den Pyrazincarbonsäuren, durch $CO_2$-Abspaltung, aus Piperazin (S. 808), durch Destillation mit Zinkstaub (B. **26**, R. 441).

**Methylpyrazin** $C_4H_3(CH_3)N_2$, Kp. 135⁰, aus seiner Carbonsäure (B. **28**, R. 551), bildet den Hauptbestandtheil der aus Traubenzucker und $NH_3$ gewonnenen Basen (S. 807). **α,γ-Dimethylpyrazin**, *Ketin* $C_4H_2(CH_3)_2N_2$, Kp. 153⁰, wird durch Reduction von Isonitrosoaceton gewonnen und bildet sich auch beim Erhitzen von Glycerin mit Ammoniaksalzen neben Pyridinbasen (S. 714) und anderen alkylirten Pyrazinen wie **α,γ,δ-Methyldiaethylpyrazin**, Kp. 179⁰ (B. **24**, 4105; **26**, R. 442). **α,δ-Dimethylpyrazin**, F. 48⁰, Kp. 155⁰ (J. pr. Ch. [2] **54**, 492). **Trimethylpyrazin**, Kp. 172⁰, entsteht beim Erhitzen des Brommethylates von α,γ-Dimethylpyrazin (B. **29**, R. 980). **Tetramethylpyrazin** $C_4(CH_3)_4N_2(+3H_2O)$, F. 86⁰ (75⁰), Kp. 190⁰, aus β-Bromlävulinsäure mit $NH_3$ (S. 807) oder β-Isonitrosolävulinsäure durch Reduction (B. **25**, 1723).

**α,γ-Diphenylpyrazin** $C_4(C_6H_5)_2H_2N_2$, F. 196⁰, entsteht aus α-Amidoacetophenon, ferner aus n-Dibenzyldihydro-α,γ-diphenylpyrazin

$$C_7H_7N<\begin{matrix}C(C_6H_5)=CH\\CH=C(C_6H_5)\end{matrix}>NC_7H_7$$ durch Abspaltung von Toluol (B. **27**, R. 135), ähnlich entsteht das isomere **α,δ-Diphenylpyrazin**, F. 89⁰, aus n-Benzyldihydro-α,δ-diphenylpyrazin (s. u.), durch Toluolabspaltung. **α,γ-Diphenyldimethylpyrazin** $C_4(C_6H_5)_2(CH_3)_2N_2$, F. 126⁰, aus Isonitrosophenylaceton (B. **29**, R. 548). **Tetraphenylpyrazin**, *Tetraphenylaldin* $C_4(C_6H_5)_4N_2$, F. 246⁰, wird durch Reduction der Benzylmonoxime oder -dioxime (S. 501) erhalten (B. **27**, 213).

**Pyrazinmonocarbonsäure**, F. 230⁰ u. Z., **Pyrazindicarbonsäure** $C_4H_2(COOH)_2N_2(+2H_2O)$, F. 256⁰, und **Pyrazintetracarbonsäure** $C_4(COOH)_4N_2$, F. 205⁰ u. Z., entstehen aus den methylirten Pyrazinen durch Oxydation mit $MnO_4K$; weitere Pyrazincarbonsäuren s. B. **26**, R. 442.

D i h y d r o p y r a z i n e, welche 2 Imidgruppen enthalten, werden aus α-Alkylamidoketonverbindungen $RHNCH_2.CO-$, oder aus α-Bromketonen mit primären Aminen, bei Anwendung von Anilinen neben den isomeren Indolen (S. 628), gewonnen.

**n-Dibenzolsulfondihydropyrazin** $C_6H_5SO_2N<\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}>NSO_2C_6H_5$, F. 163⁰, aus Benzolsulfamidoacetal (B. **26**, 98). Verschiedene Dihydropyrazinderivate wie **n-Dibenzyl-α,γ-diphenyldihydropyrazin**, F. 163⁰, **n-Benzyl-α,δ-diphenyldihydropyrazin** u. a. werden durch Condensation von Benzylamin mit Phenacylbromid erhalten (B. **27**, R. 134).

D i h y d r o p y r a z i n e, mit tertiären N-Atomen entstehen aus 1,2-Diketonen mit Aethylendiamin (B. **22**, 346, **26**, R. 1009).

$$\begin{matrix}CH_2-NH_2\\CH_2-NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}COC_6H_5\\COC_6H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2-N=CC_6H_5\\CH_2-N=CC_6H_5\end{matrix}$$ α,β-Diphenyl-γ,δ-dihydropyrazin.

Aehnlich entsteht **n-Diphenyltetrahydrophenylpyrazin**

$$\begin{matrix}CH_2-N(C_6H_5)-CH\\CH_2-N(C_6H_5)-CC_6H_5\end{matrix}$$, F. 131⁰, aus Aethylendiphenyldiamin mit Phenacylbromid (B. **26**, R. 93) und das isomere **n,α,β,-Triphenyltetrahydropyrazin** aus Aethylendiphenyldiamin und Benzoïn (B. **31**, 1582); vgl. auch die Condensation von Aethylendiamin mit Ketipinsäureester C. **1900** II, 175.

H e x a h y d r o p y r a z i n e, P i p e r a z i n e sind als cycl. Dialkylenimide bereits Bd. I besprochen worden. Ausser nach den dort erwähnten synthetischen Methoden entstehen Piperazine auch durch Reduction der Pyrazine mit

Na und Alkohol (B. **26**, 724): **c-Methylpiperazin** $C_4H_9(CH_3)N_2$, Kp. 155°, **α,γ-Dimethylpiperazin** entsteht auch aus Laktimid *(Dimethyldiacipiperazin)* durch Reduction mit Na und Alkohol (C. 1902 I, 631). Di- und polyalkylirte Piperazine treten in je 2 stereomeren Formen auf: **Di-, Tri-, Tetramethylpiperazin** s. J. pr. Ch. [2] **55**, 49.

Ueber **Methenylpiperazin** $N\begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \text{———} CH_2 \text{———} \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup \end{matrix}N$ (?) aus Piperazin und Formaldehyd s. B. **29**, R. 384.

**n-Diphenylpiperazin** $C_2H_4{:}(NC_6H_5)_2{:}C_2H_4$, F. 163°, bildet sich aus Aethylenbromid und Anilin (B. **22**, 1777). **n-Dibenzylpiperazin**, F. 92°, wird auch aus Bromaethylbenzylamin mit Kali gewonnen (B. **29**, 2384).

α,γ-Diketopiperazine sind die cycl. Doppelsäureamide, welche im Anschluss an die α-Amidocarbonsäuren ebenfalls früher (s. Bd. I) abgehandelt wurden. **Diphenyldiketopiperazin**, *Diphenyldiacipiperazin* $\begin{matrix} CH_2-N(C_6H_5)-CO \\ \dot{C}O-N(C_6H_5)-\dot{C}H_2 \end{matrix}$ aus Anilidoessigsäure vgl. S. 90. Ueber stereoisomere Diacipiperazine vgl. B. **25**, 2919, 3275 u. a.

α,β-Diketopiperazine erhält man durch Condensation von Oxalsäure mit Aethylendiaminderivaten (B. **23**, 2028):

$$\begin{matrix} CH_2-NHC_6H_5 \\ \dot{C}H_2-NHC_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} COOH \\ \dot{C}OOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-N(C_6H_5)-CO \\ \dot{C}H_2-N(C_6H_5)-\dot{C}O \end{matrix}$$ n-Diphenyl-α,β-diketopiperazin;

durch Oxydation mit Chromsäure wird dieses Diketopiperazin in ein Tetraketopiperazin übergeführt.

## II. Benzoparadiazine: Chinoxaline:

(Strukturformel: Benzolring kondensiert mit Ring aus N, CH (α), CH (β), N)

Die Chinoxaline sind wie die Benzimidazole Condensationsproducte von o-Diaminen (S. 106); sie entstehen:

1. Aus o-Phenylendiaminen mit Glyoxal und anderen 1,2-Diketoverbindungen (Hinsberg, A. **237**, 327):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix} OCH \\ \dot{O}CH \end{matrix} \xrightarrow{-2H_2O} C_6H_4\begin{matrix}\diagup N=CH \\ \diagdown N=\dot{C}H\end{matrix}.$$

Aehnlich gibt Benzil α,β-Diphenylchinoxalin, Dioxyweinsäure α,β-Chinoxalindicarbonsäure u. s. w.; die Reactionen vollziehen sich sehr glatt und bei niederen Temperaturen.

α-Ketoncarbonsäuren, wie Brenztraubensäure, Mesoxalsäure liefern *Oxychinoxaline*, Oxalsäure: *Dioxychinoxaline* (vgl. B. **30**, 768):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix} OCCH_3 \\ \dot{O}COH \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup N=CCH_3 \\ \diagdown N=\dot{C}OH\end{matrix} \text{ od. } C_6H_4\begin{matrix}\diagup N=CCH_3 \\ \diagdown NH-\dot{C}O\end{matrix}$$

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix} OCOH \\ \dot{O}COH \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup N=COH \\ \diagdown N=\dot{C}OH\end{matrix} \text{ od. } C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH-CO \\ \diagdown NH-\dot{C}O.\end{matrix}$$

Wie o-Phenylendiamine reagiren auch o-Naphtylendiamine (S. 536) unter Bil-

dung von *Naphtochinoxalinen*; sym. Tetraamidobenzole liefern *Benzobisparadiazine*.

2. α-Chlorketoverbindungen, α-Aldehydalkohole und α-Ketonalkohole, wie Benzoïn, Furoïn, Arabinose, Glucose condensiren sich mit o-Phenylendiaminen unter $H_2O$- und $H_2$-Abspaltung ebenfalls zu Chinoxalinen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}ClCH_2\\OCCH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}N{=}CH\\N{=}CCH_3\end{matrix}\ (H_2O + HCl + H_2);$$

mit monoalkylirten o-Phenylendiaminen entstehen dagegen Dihydrochinoxaline, welche durch Oxydation mit $FeCl_3$ in Azoniumsalze der Chinoxaline übergeführt werden (B. **24**, 719, 1875; **25**, 1627):

$$\begin{matrix}C_6H_5CO.CH(OH)C_6H_5\\ + NH_2.C_6H_4.NHC_6H_5\\ \text{o-Amidodiphenylamin}\\ \text{Benzoïn}\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5C\text{———}CHC_6H_5\\ N.C_6H_4.NC_6H_5\\ \text{Triphenyldihydro-}\\ \text{chinoxalin}\end{matrix} \xrightarrow[HCl]{O} \begin{matrix}C_6H_5C\text{———}CC_6H_5\\ N.C_6H_4.NCl(C_6H_5)\\ \text{Phenylstilbazonium-}\\ \text{chlorid.}\end{matrix}$$

Durch Einwirkung von monalkylirten oder phenylirten o-Diaminen auf 1,2-Diketone entstehen sogleich die Azoniumsalze; die diesen Salzen entsprechenden Basen sind sehr unbeständig, indem sie sich in *Pseudobasen*, z. B.

$$C_6H_4<\begin{matrix}N\text{———}CC_6H_5\\N(C_6H_5).C(C_6H_5)(OH)\end{matrix},$$ umlagern, aus denen durch Säuren die Azoniumsalze regenerirt werden (B. **25**, 1010; **27**, 2355; **31**, 2425; **32**, 1042); s. auch das analoge Verhalten der Alkylchinoliniumhydroxyde S. 379 u. a. m.

3. o-Nitrophenylsubstituirte α-Amidofettsäuren geben durch Reduction *Oxydihydrochinoxaline*, die auch aus o-Phenylendiaminen und α-Halogenfettsäuren entstehen (vgl. A. **292**, 250):

$$\begin{matrix}\text{o-Nitrophenyl-}\\\text{glycocoll}\end{matrix}\ C_6H_4<\begin{matrix}NH_CH_2\\NO_2\ COOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NH_CH_2\\N{=}COH\end{matrix}\ \begin{matrix}\alpha\text{-Oxydihydro-}\\\text{chinoxalin.}\end{matrix}$$

4. Mit Cyan condensiren sich o-Phenylendiamine zu *Diamidochinoxalinen*, die mit verdünnter Salzsäure Dioxychinoxaline geben (B. **36**, 4040):

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CN\\CN\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}N{=}CNH_2\\N{=}CNH_2\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}N{=}COH\\N{=}COH\end{matrix}.$$

5. *Tetrahydrochinoxaline* entstehen durch Condensation von Dioxybenzolen mit Alkylendiaminen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}H_2N_CH_2\\H_2N_CH_2\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NH{-}CH_2\\NH_CH_2\end{matrix}.$$

Verhalten: Die Chinoxaline sind schwache einsäurige Basen von chinolin- oder piperidinartigem Geruch, in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Gegen Oxydationsmittel sind sie beständig, durch Reduction werden sie meist in Hydrochinoxaline umgewandelt (B. **27**, 2181).

**Chinoxalin** $C_8H_6N_2$, F. 27°, Kp. 229°, entsteht aus o-Phenylendiamin mit Glyoxalbisulfit in wässeriger Lösung bei 60°, Jodmethylat, F. 175° u. Z.; **Toluchinoxalin** $CH_3C_6H_3[N_2C_2H_2]$, Kp. 245°, ebenso aus Toluylen-o-diamin. **α,β-Dimethyltoluchinoxalin** $CH_3C_6H_3[N_2C_2(CH_3)_2]$, F. 54°, Kp. 270°, aus Toluylendiamin mit Diacetyl. **α-Isopropylchinoxalin**, Kp. 270°, durch Condensation von o-Phenylendiamin mit γ-Brom-αα-dimethylacetessigester und dar-

auffolgendes Erhitzen mit Salzsäure (B. **32**, 1209). α,β-**Diphenylchinoxalin** $C_8H_4N_2(C_6H_5)_2$, F. 124° (B. **27**, 2181). Bz-**Chloroxy**-α,β-**diphenylchinoxalin** wird unter dem Namen *Luteol* als Indicator für Alkalimetrie empfohlen (B. **28**, R. 628).

α-**Oxychinoxalin** $C_6H_4[N_2C_2H(OH)]$, F. 265°, aus seiner Carbonsäure (s. u.). α-**Methyl**-β-**oxytulochinoxalin** $CH_3C_6H_3[N_2C_2(CH_3)(OH)]$ (s. o.); F. 220°, und α-**Phenyl**-β-**oxytoluchinoxalin** $CH_3C_6H_3[N_2C_2(C_6H_5)(OH)]$, F. 196°, entstehen aus Toluylendiamin mit Brenztraubensäure und Phenylglyoxylsäure und sind in Alkalien sowohl als in Säuren löslich, in ersteren farblos, in letzteren mit gelber Farbe.

α,β-**Dioxychinoxalin** $C_6H_4[N_2C_2H_2O_2]$, aus o-Phenylendiamin und Oxalsäure oder dem α,β-Diamidochinoxalin mit Salzsäure, liefert mit $PCl_5$ α,β-**Dichlorchinoxalin**, F. 150°; erwärmt man letzteres mit o-Phenylendiamin, so entsteht ein Condensationsproduct, welches gelbe, stark gelbgrün fluorescirende Lösungen bildet und daher den Namen **Fluoflavin** $C_6H_4:(N_4C_2H_2):C_6H_4$ (1), F. 360°, erhalten hat; durch Oxydation verliert letzteres 2H-Atome unter Bildung von **Chinoxalophenazin** $C_6H_4:(N_4C_2):C_6H_4$ (2) (B. **29**, 784):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=}CCl\\N{=}\dot{C}Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \rightarrow \overset{(1)}{C_6H_4}\left\langle\begin{matrix}N{=}C{-}NH\\N{=}\dot{C}{-}NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \rightarrow \overset{(2)}{C_6H_4}\left\langle\begin{matrix}N{-}C{-}N\\\dot{N}{-}\ddot{C}{-}\dot{N}\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

α,β-**Diaminochinoxalin**, aus o-Phenylendiamin und Cyangas in methylalkoholischer Lösung (S. 810), condensirt sich mit o-Diketonen wie Benzil und Phenanthrenchinon, mit Brenztraubensäure und mit Oxalsäure in analoger Weise wie die o-Phenylendiamine zu *polycyclischen Kernen*; mit α,β-Dichlorchinoxalin liefert es das sog. **Fluorubin** (B. **36**, 4039), z. B.:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}N{=}C{-}N{=}CC_6H_5\\N{=}\dot{C}{-}N{=}\dot{C}C_6H_5,\end{matrix}\right. \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}N{=}C{-}N{=}COH\\N{=}\dot{C}{-}N{=}\dot{C}OH,\end{matrix}\right. \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}N{=}C{-}NH{-}C{=}N\\N{=}\dot{C}{-}NH{-}\dot{C}{=}N\end{matrix}\right\}C_6H_4,$$

α,β-**Dioxynaphtochinoxalin**, *Naphtylenoxamid* $C_{10}H_6(N_2C_2O_2H_2)$ (B. **30**, 772; **36**, 4044).

α,β-**Chinoxalindicarbonsäure** $C_6H_4[N_2C_2(COOH)_2]$ $(+2H_2O)$, F. 190° u. Z., aus Dioxyweinsäure mit o-Phenylendiamin (B. **27**, 2185), bildet ein Anhydrid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=}C{-}CO\\N{=}\dot{C}{-}CO\end{matrix}\right\rangle O$, F. 251°; die aus letzteren mit $NH_3$ entstehende Chinoxalindicarbonaminsäure kann mit Brom und Natronlauge in α-**Amidochinoxalin**-β-**carbonsäure** $C_6H_4[N_2C_2(NH_2)COOH)]$, F. 210° u. Z., übergeführt werden (B. **28**, 1657). α-**Oxychinoxalin**-β-**carbonsäure** $C_6H_4[N_2C_2(OH)(COOH)]$, F. 265° u. Z., aus Alloxan und o-Phenylendiamin und Verseifen des zunächst entstehenden Ureïds der Säure (A. **292**, 248).

α,β-**Chinoxalindiessigester** $C_8H_4N_2(CH_2CO_2C_2H_5)_2$, F. 58°, entsteht aus o-Phenylendiamin und Ketipinsäureester, wird durch Na-aethylat zu Phencyclopentanonazincarbonsäureester condensirt (C. 1901 II, 539):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=}CCH_2CO_2R\\N{=}\dot{C}CH_2CO_2R\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=}C{-}CH_2{-}CO\\N{=}\dot{C}{-}CH{<}CO_2R.\end{matrix}\right.$$

Hydrochinoxaline: Dihydrochinoxaline zeichnen sich durch intensiv gelbgrüne Fluorescenz aus: **Dihydro**-α,β-**diphenylchinoxalin** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=}CC_6H_5\\NH{-}\dot{C}HC_6H_5\end{matrix}\right.$, F. 146°, entsteht durch Reduction von Diphenylchinoxalin mit Zinnchlorür, oder aus Benzoïn mit o-Phenylendiamin (B. **24**, 187

27, 2182). **n-Methyldihydro-α,β-diphenylchinoxalin** (B. 25, 1632) gibt durch Oxydation: *Methylphenostilbazoniumhydroxyd* $C_6H_4<\begin{matrix}N=CC_6H_5\\ N=\dot{C}C_6H_5\\ /\backslash \\ CH_3\ OH\end{matrix}$ (vgl. S. 810).

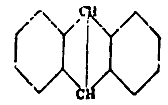
**n-Methylketodihydro-β-methylchinoxalin**, n,β-*Dimethylchinoxalon* $C_6H_4<\begin{matrix}N=\!=\!=CCH_3\\ N(CH_3)_\dot{C}O\end{matrix}$, F. 78°, Kp. 308°, entsteht durch Condensation von Methyl-o-phenylendiaminen mit Brenztraubensäure (B. 25, 1630).

**Tetrahydrochinoxalin** $C_8H_{10}N_2$, F. 97°, Kp. 289°, wird aus Brenzcatechin mit Aethylendiamin (B. 21, 378) oder durch Verseifen seines Dibenzosulfonderivats $C_6H_4<(NSO_2C_6H_5)_2>(CH_2)_2$, des Einwirkungsproductes von Aethylenbromid auf Dibenzolsulfon-o-phenylendiamin, erhalten (B. 28, R. 756).

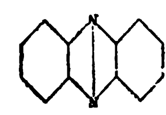
*α,β*-**Diphenyltetrahydrochinoxalin** $C_8H_8N_2(C_6H_5)_2$ entsteht in zwei isomeren Modificationen, F. 105° und 142°, durch Reduction von Diphenylchinoxalin mit Na und Alkohol (B. 27, 2184).

## III. Dibenzoparadiazine: Phenazingruppe.

Das Phenazin hat eine ähnliche Constitution wie Anthracen und Acridin:






Anthracen Acridin Phenazin.

Andrerseits steht es durch Bildungsweisen und Verhalten den Dibenzoderivaten des Paroxazins und Parathiazins (S. 790, 793) nahe:

$C_6H_4<\begin{matrix}O\\ NH\end{matrix}>C_6H_4$ $C_6H_4<\begin{matrix}S\\ NH\end{matrix}>C_6H_4$ $C_6H_4<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>C_6H_4$

Dibenzoparoxazin, Phenoxazin — Dibenzoparathiazin, Thiodiphenylamin — Dibenzoparadiazin, Phenazin.

Wie Phenoxazin und Thiodiphenylamin ist das Phenazin Muttersubstanz ausgedehnter und zum Theil technisch wichtiger Farbstoffklassen, zu denen die Eurhodine, das Toluylenroth, die Induline, Safranine u. a. gehören, die sich theils vom Phenazin selber, theils von höher condensirten Paradiazinen, wie Naphtophenazin, Naphtazin u. s. w. ableiten.

Bildungsweisen: 1. Durch Condensation von o-Diaminen mit o-Dioxybenzolen entstehen unter Austritt von Wasser und Wasserstoff Phenazine:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}>C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}N\\ \dot{N}\end{matrix}>C_6H_4.$$

2. Aus o-Diaminen mit o-Chinonen wie β-Naphtochinon, Acenaphtenchinon, Phenanthrenchinon, Krokonsäure entstehen ebenfalls Azine:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}OC_CH=CH\\ O\dot{C}=\!=\!=\!=\dot{C}_6H_4\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}N_C_CH=CH\\ \dot{N}_\ddot{C}\text{———}\dot{C}_6H_4\end{matrix}$$

β-Naphtochinon — Phenonaphtazin.

Aehnlich entsteht aus Isatin und o-Phenylendiamin: *Indophenazin*
$\begin{matrix} C_6H_4-C{=}N \\ \dot{N}H-\dot{C}{=}N \end{matrix}\!\!>C_6H_4$ (B. **29**, 200).

Dagegen bilden sich *Azonium*basen, wenn man monosubstituirte o-Diamine mit o-Chinonen condensirt (vgl. Chinoxaline S. 810):

$$C_{10}H_6<\begin{matrix} NH_2 \\ NHC_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} CO-C_6H_4 \\ \dot{C}O-\dot{C}_6H_4 \end{matrix} \longrightarrow C_{10}H_6<\begin{matrix} N-C-C_6H_4 \\ \dot{N}-\ddot{C}-\dot{C}_6H_4 \\ C_6H_5 \quad OH \end{matrix}$$ Phenophenanthrophenylazoniumhydroxyd

Derartige *Azonium*verbindungen entstehen ferner aus den Azinen mit Jodalkylen und durch Entamidiren von Indulin- und Safraninbasen (S. 819).

3. Naphtophenazine werden auch durch Oxydation eines Gemenges von o-Diaminen mit α-Naphtol erhalten:

$$C_6H_4<\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + C_{10}H_7OH \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix}>C_{10}H_6.$$

4. Aus Nitrobenzolen und Anilinen oder Naphtylaminen entstehen beim Erwärmen mit trockenem Aetzkali Phenazine bezw. Phenazinoxyde, die leicht zu Phenazinen reducirbar sind (B. **34**, 2442):

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ H_2N \end{matrix}\right\}C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4(N_2O)C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix} N \\ \dot{N} \end{matrix}>C_6H_4.$$

5. Schliesslich gewinnt man Azine durch Spaltung von o-Anilido-(Toluido- u. s. w.)-azokörpern: o-Anilido-naphtylazobenzolsulfosäure, durch Vereinigung von Naphtylphenylamin mit Diazobenzolsulfosäure gewonnen, zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Naphtophenazin und Sulfanilsäure:

$$C_{10}H_6<\begin{matrix} N{:}NC_6H_4.SO_3H \\ NHC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow C_{10}H_6<\begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}>C_6H_4 + H_2N.C_6H_4.SO_3H.$$

Verhalten: Die Phenazine sind meist gelbliche, unzersetzt destillirende, sehr schwach basische Körper, deren Lösungen in conc. Säuren schon durch Wasserzusatz gefällt werden; mit Jodalkyl liefern sie Azoniumjodide (vgl. S. 816). Durch Reduction werden die Phenazine in farblose unbeständige Dihydroderivate, wie *Dihydrophenazin* $C_6H_4<\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}>C_6H_4$, übergeführt, die sich sehr leicht wieder zu den Phenazinen oxydiren.

**Phenazin** $C_{12}H_8N_2$, F. 171°, hellgelbe Nadeln, ist zuerst 1. durch Destillation von azobenzoësaurem Kalk gewonnen und für *Azodiphenylen* (Phenazon vgl. S. 799) gehalten worden, mit welchem es isomer ist; es entsteht ferner 2. aus o-Phenylendiamin und Brenzcatechin (s. o.), 3. aus Amidophenazinen (S. 814) durch Entamidiren, 4. beim Leiten von Anilindampf durch glühende Röhren, 5. aus Formazylcarbonsäureester $CO_2R.C\!\!<\!\begin{matrix} N.NHC_6H_5 \\ N{:}NC_6H_5 \end{matrix}$ beim Kochen mit conc. Säuren (B. **25**, 3205), 6. aus o-Amidodiphenylamin $C_6H_4<\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}$ durch Oxydation, neben verschiedenen andern Producten (B. **26**, 383). 7. Aus Nitrobenzol, Anilin und Aetzkali, wobei auch **Phenazinoxyd** $C_6H_4(N_2O)C_6H_4$, F. 226°, erhalten werden kann, das durch Zinnchlorür quantitativ zu Phenazin reducirt wird (B. **34**, 2446). Durch Reduction mit Schwefelammon gibt das Phenazin: **Dihydrophenazin**; über Reduction in saurer Lösung s. A. **292**, 260.

**Toluphenazin** $CH_3\,C_6N_3:N_2:C_6H_4$, F. 117⁰, aus Toluylendiamin und Brenzcatechin, sowie aus o-Amidophenyltolylamin mit Bleioxyd (B. **29**, 1873). **α,β-Naphtophenazin** $C_{10}H_6:N_2:C_6H_4$, F. 142⁰, entsteht ausser nach den allgemeinen Methoden (S. 813), auch aus Naphtylphenylnitrosamin $C_{10}H_7\diagdown\overset{NO}{\underset{N}{|}}\diagup C_6H_5$, ähnlich wie Acridin (vgl. S. 759) aus Formyldiphenylamin; ebenso entsteht sym. **α,β-Naphtazin** $C_{10}H_6:N_2:C_{10}H_6$, F. 243⁰, aus β,β-Dinaphtylnitrosamin (B. **26**, 185); asym. **α,β-Naphtazin**, F. 283⁰, (l. c.) ist zuerst aus Nitronaphtalin durch Glühen mit Kalk erhalten worden (*Naphtase:* Laurent 1840), wurde daher lange Zeit für Azonaphtalin gehalten; es wurde ferner aus α,β-Naphtylendiamin mit *β*-Naphtochinon gewonnen; am leichtesten erhält man es durch Condensation von Nitroso-*β*-naphtylamin mit α-Naphtylamin (B. **29**, 2086). **Phenanthrophenazin** $C_{14}H_8:N_2:C_6H_4$, F. 217⁰, aus Phenanthrenchinon und o-Phenylendiamin. **Acenaphtenphenazin** $C_{12}H_6:N_2:C_6H_4$, F. 234⁰, aus Acenaphtenchinon und o-Phenylendiamin (C. 1899 II, 338).

**Anthrazin** $C_{14}H_8\left\{\begin{matrix}[1]N[1]\\ [2]N[2]\end{matrix}\right\}C_{14}H_8$, braunrothe Nadeln, F. cc. 390⁰, sublimirend, entsteht aus dem Farbstoff **Indanthren** durch Destillation mit Zinkstaub. Indanthren entsteht aus β-Aminoanthrachinon (S. 576) durch Schmelzen mit Kali und darauffolgende Luftoxydation der Schmelze. Indanthren ist ein in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliches, schwach basisches blaues Pulver von grosser Beständigkeit. Indanthren ist Dihydroanthrachinonazin:

$$2C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.C\text{———}CH\\ CO.\dot{C}.CH{:}CH.\dot{C}-NH_2\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.C\text{———}C-NH-C\text{———}C.CO\\ CO.\dot{C}.CH{:}CH.\ddot{C}-NH-\ddot{C}.CH{:}CH.\dot{C}.CO\end{matrix}\right\}C_6H_4$$

*β*-Aminoanthrachinon — Indanthren.

Durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure liefert Indanthren das Anthrachinonazin $C_{14}H_6O_2(N_2)C_{14}H_6O_2$, welches sehr leicht wieder in das Dihydroazin zurückgeht. Diese gegenüber der Unbeständigkeit anderer Dihydrophenazine (S. 813) auffallende Stabilität des Dihydroanthrachinonazins findet eine Analogie in der Beständigkeit des Fluorubins (S. 811) u. a. m.

Durch Hydrosulfit oder Zinkstaub wird Indanthren zu alkalilöslichen, hydrochinonartigen Producten reducirt, welche bei Luftzutritt alsbald den Farbstoff regeneriren: hierauf beruht die Küpenfärbung mit Indanthren (vgl. Indigoküpe S. 642) (B. **36**, 3410).

Durch Eintritt von $NH_2$ und OH-Gruppen werden die Phenazine in Farbstoffe verwandelt. Neben den normalen Formeln kommen für diese Amido- und Oxyphenazine (Eurhodine und Eurhodole) *parachinoïde* Pseudoformen in Betracht (A. **290**, 260, z. B.:

$$\text{Eurhodin: } C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}>C_6H_3NH_2 \text{ oder } C_6H_4<\overset{N=}{\underset{NH}{}}>C_6H_3{:}NH;$$

$$\text{Eurhodol: } C_6H_4<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}>C_6H_3.OH \text{ oder } C_6H_4<\overset{N=}{\underset{NH}{}}>C_6H_3{:}O.$$

**Amidophenazine:** a) Monamidophenazine, Eurhodine entstehen: 1. analog den Grundkörpern aus amidirten o-Diaminen mit Chinonen:

$$NH_2C_6H_3<\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}OC_CH{=}CH\\ O\dot{C}\text{———}\dot{C}_6H_4\end{matrix} \longrightarrow NH_2C_6H_3<\begin{matrix}N_C_CH{=}CH\\ \dot{N}_\ddot{C}\text{———}\dot{C}_6H_4\end{matrix}$$

Triamidobenzol — β-Naphtochinon — Amidophenonaphtazin.

2. Durch Einwirkung von aromatischen Monaminen auf o-Amidoazokörper:

$$C_7H_6<^{N:NC_7H_7}_{NH_2} + C_{10}H_7NH_2 \rightarrow C_7H_6<^{N}_{N}>C_{10}H_5NH_2(+C_7H_7NH_2+H_2).$$

3. Durch Condensation von Chinondichlorimiden oder p Nitrosodimethylanilin mit Monaminen, in denen die p-Stellung besetzt ist (ist diese frei, so entstehen Indamine S. 210):

$$(CH_3)_2NC_6H_3<^{NO}_{H} + {}^{H}_{NH_2}>C_{10}H_6 \longrightarrow (CH_3)_2NC_6H_3<^{N}_{N}>C_{10}H_6.$$

Die Eurhodine sind schwache Basen, ihre Salze sind scharlachroth. Die rothe Lösung in conc. $SO_4H_2$ wird beim Verdünnen schwarz, grün, schliesslich wieder roth, eine Erscheinung, die auf allmählicher Dissociation mehrbasischer nur bei Gegenwart conc. Säuren beständiger Salze beruht. Die aetherischen Lösungen fluoresciren gelbgrün. Beim Erhitzen mit Säuren geben die Eurhodine Oxyphenazine (s. u.).

**Amidophenazin** $C_6H_4N_2C_6H_3NH_2$, F. 265°, ist aus Diamidophenazin durch Erhitzen mit Zinkstaub erhalten worden, und entsteht auch aus den Diamidodiphenylaminen $NH_2[2]C_6H_4NHC_6H_4[3]NH_2$ oder $(NH_2)_2[2,4]C_6H_3NHC_6H_5$ durch Oxydation (B. **29**, 1874).

b. Unsym. Diamidophenazine entstehen durch Oxydation von o-Diaminen (neben Oxyaminophenazinen B. **36**, 4026):

$$C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2} + C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2} \xrightarrow{O} C_6H_4<^{N}_{N}>C_6H_2<^{NH_2}_{NH_2} \text{ as-Diamidophenazin.}$$

Oxydirt man dialkylirte o-Diamine so entstehen parachinoïde Azoniumsalze (B. **37**, 552):

$$2C_6H_4<^{NHCH_3}_{NHCH_3} \xrightarrow[HCl]{2O} C_6H_4<^{N(CH_3)—}_{N(CH_3)Cl}>C_6H_2<^{NCH_3}_{NHCH_3}.$$

c. Sym. Diamidophenazine, Toluylenrothgruppe: Sym. Diamidophenazine erhält man durch Oxydation von amidirten Indaminen (S. 210):

$$NH:C_6H_3<^{NH_2}_{N}>C_6H_4NH_2 \xrightarrow{O} NH_2C_6H_3<^{N}_{N}>C_6H_3NH_2 \text{ sym. Diamidophenazin.}$$

Statt des fertigen Indamins kann man auch das Gemisch eines p-Diamins mit einem m-Diamin oxydiren oder Chinonchlorimide auf ein m-Diamin einwirken lassen. So entsteht: **Toluylenroth, Dimethyldiamidotoluphenazin** $NH_2C_7H_5N_2C_6H_3N(CH_3)_2$ durch Oxydation von p-Amidodimethylanilin mit m-Toluylendiamin (S. 105), wobei als Zwischenproduct Toluylenblau (S. 210) auftritt. Toluylenroth bildet orangerothe Nadeln, färbt Seide und tannirte Baumwolle scharlachroth, und ist unter dem Namen *Neutralroth* technisch. Die einsäurigen Salze sind roth, die 2- und 3-säurigen, nur bei Gegenwart conc. Säuren beständigen Salze blau bis grün gefärbt. Durch Entamidirung bildet es Dimethylamidotoluphenazin.

**Oxyphenazine**, *Eurhodole* bilden sich 1. aus den Amidophenazinen durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180°; 2. synthetisch durch Condensation von o-Diaminen mit hydroxylirten o-Chinonen. Die Eurhodole gleichen in Farbe und Fluorescenz den Eurhodinen.

**α-Oxynaphtophenazin** $HOC_{10}H_5N_2C_6H_4$ aus Amidonaphtophenazin oder

durch Condensation von Oxy-$\beta$-naphtochinon mit o-Phenylendiamin erhalten, bildet zwei isomere Methylaether, einen Sauerstoff- und einen Stickstoffaether, welche den beiden oben (S. 814) angeführten Eurhodolformen entsprechen (B. **24**, 2167).

Aehnlich wie die Monoxy- werden auch Di- und Polyoxyphenazine gewonnen. Durch Condensation von o-Phenylendiamin mit Dioxydiketotetrahydronaphtalin (S. 546), entsteht: **Naphtophenazinoxyd** $C_6H_4N_2C_{10}H_6{>}O$, ein aethylenoxydartiger Körper, der durch Salzsäure umgelagert wird in **$\beta$-Oxynaphtophenazin** $C_6H_4N_2C_{10}H_5OH$, F. 198° (B. **26**, 617; A. **286**, 61).

Azoniumverbindungen: Diese Verbindungen sind von Wichtigkeit, da sie als die Stammsubstanzen der Farbstoffe der Indulin- und Safraninreihe zu betrachten sind, aus denen sie durch Diazotiren in stark saurer Lösung gewonnen wurden (s. u.) und in welche sie durch Behandlung mit Ammoniak oder Alkalien meist wieder zurückzuführen sind. Diese Substituirbarkeit, welche sich ausser auf OH-, $NH_2$- und Aminreste auch noch auf andere Radicale, wie z. B. den Rest des Desoxybenzoïns $C_6H_5COCH(C_6H_5)$ (B. **31**, 3073) erstreckt, haben die Azoniumverbindungen mit den *Azoxonium*- und *Azthionium*-verbindungen (S. 791, 794) gemeinsam; auch findet sie sich in einem gewissen Grade bei allen Chinonen und chinoïden Substanzen (vgl. S. **202**); im Hinblick hierauf lassen sich gewisse Gesetzmässigkeiten bei der Substitution asym. Azoniumkörper besser durch sog. *orthochinoïde* Formeln wie

$$C_{10}H_6{<}\begin{matrix}N\\N(OH)(C_6H_5)\end{matrix}{>}C_6H_4, \qquad C_{14}H_8{<}\begin{matrix}N\\N(OH)(C_6H_5)\end{matrix}{>}C_6H_4$$

erklären, welche den einen Kern als bevorzugt chinoïd erscheinen lassen, eine Auffassung, welche für die gesammte Formulirung der Chinongruppe (vgl. S. 201) von Belang ist (B. **33**, 395).

Ueber die synthetischen Bildungsweisen von Phenazoniumverbindungen vgl. S. 813. Die Phenylazoniumsalze sind meist mittelst ihrer Eisenchloriddoppelsalze isolirt worden: **Aethylphenazoniumjodid, Methylnaphtophenazoniumjodid** $C_6H_4(N_2.C_2H_5.J)C_6H_4$ und $C_{10}H_6(N_2CH_3.J)C_{10}H_6$ entstehen aus den entsprechenden Azinen mit Jodalkylen (B. **30**, 391). **Phenylphenazoniumchlorid** aus Aposafraninchlorid durch Entamidiren, Eisenchloriddoppelsalz $C_6H_4(N_2C_6H_5.Cl)C_6H_4.FeCl_3$, F. 186°, gibt durch Reduction mit Zinnchlorür **n-Phenyldihydrophenazin** $C_6H_4{<}\begin{matrix}N(C_6H_5)\\NH\end{matrix}{>}C_6H_4$, F. 143°, das eigentliche Analogon des Phenoxazins und Thiodiphenylamins (A. **322**, 69). **Phenylnaphtophenazoniumchlorid** $C_{10}H_6(N_2C_6H_5.Cl)C_6H_4$, aus Rosindulin und Isorosindulin (S. 818), ein isomeres **Isophenylnaphtophenazoniumchlorid**, ist aus $\psi$-Rosindulin (S. 819), sowie durch Condensation von $\beta$-Naphtochinon mit Phenyl-$\alpha$-phenylendiamin erhalten worden (B. **29**, 2316, 2967; **30**, 2629). **Phenyldinaphtazoniumchlorid** $C_{10}H_6(N_2C_6H_5.Cl)C_{10}H_6$, aus Naphtindulin (B. **32**, 939). **Phenylphenantrophenazoniumchlorid**, *Flavindulin* $C_{14}H_8(N_2C_6H_5Cl)C_6H_4$ aus Phenanthrenchinon und o-Amidodiphenylamin (A. **292**, 266; C. 1898 II, 691; **1900** II, 117 u. a. m.).

**Induline, Indone und Safranine**: Diese Farbstoffe haben zu den Phenazinen bez. Phenazoniumsalzen ähnliche Beziehung, wie die Oxazine und Oxazone (S. 791) zum Phenoxazin bez. den Phenazoxoniumsalzen und die Thiazime und Thiazone zum Thiodiphenylamin bez. den Phenazthioniumsalzen (S. 794): sie ent-

halten statt des Ring-Sauerstoffatoms und Ring-Schwefelatoms dieser Körper eine NR-Gruppe. Die Indulinsalze können mittelst ihrer Diazoverbindungen durch Entamidiren in *Azoniumsalze* übergeführt werden (vgl. S. 816) und sind demnach als amidierte Azoniumsalze aufzufassen; die entsprechenden Azoniumhydrate gehen jedoch leicht unter $H_2O$-Abspaltung in Imide über, welche im Gegensatz zu den Azoniumverbindungen Nichtelektrolyte sind (B. **29**, 2316, 2752, 2771; **33**, 311). Diese Imide sind isomer oder desmotrop mit den Parachinonformeln der Indulinbasen; diesen Formeln zufolge sind die Induline, Indone u. s. w.: Chinonanile, Indamine und Indophenole, in denen die beiden aromatischen Kerne noch durch die Gruppe NR mit einanderverknüpft sind:

$$NH_2C_6H_3\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown NRCl \diagup\end{matrix}C_6H_4 \qquad NH.C_6H_3\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown NR \diagup\end{matrix}C_6H_4 \text{ od. } NH{:}C_6H_3\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown NR \diagup\end{matrix}C_6H_4$$

Indulinchlorid — Indulinbase

$$HOC_6H_3\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown NRCl \diagup\end{matrix}C_6H_4 \qquad O.C_6H_3\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown NR \diagup\end{matrix}C_6H_4 \text{ od. } O{:}C_6H_3\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown NR \diagup\end{matrix}C_6H_4$$

Indonchlorid — Indon

Der Kürze halber sind im folgenden meist die parachinoïden Basenformeln verwendet, die im Hinblick auf die obige Auseinandersetzung zu verstehen sind. Das Radikal (R) kann eine Alkyl- oder eine Alphylgruppe sein. Von technischer Bedeutung sind vorwiegend die phenylirten Derivate (A. **286**, 187; B. **28**, 1579).

Induline entstehen allgemein 1. durch Erhitzen von p-Amidoazokörpern mit Monaminen bei Gegenwart von etwas Mineralsäure:

$$NH_2[4]C_6H_4N{:}NC_6H_5 + C_6H_5NH_2 \longrightarrow NH{:}C_6H_3\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown N(C_6H_5) \diagup\end{matrix}C_6H_4.$$

Als Zwischen- und Nebenproducte treten dabei p-Chinondiimidderivate auf, wie Chinondianil, Anilidochinondianil, Dianilidochinondianil oder Azophenin (S. 208) u. a., die als die eigentlichen Generatoren der Induline zu betrachten sind (B. **25**, 2731 C. 1902 II, 902). Mit dieser Reaction verwandt ist daher die Bildung von Napht-indulinen und -indonen (*Isoros-indulinen* und *-indonen*) aus Chinondichlorimid, p-Nitrosoanilinen und p-Nitrosophenolen mit Alkyl- oder Aryl-β-naphtylaminen (B. **29**, 2753; **34**, 940):

$$\begin{matrix} ClNC_6H_4NCl + \\ C_6H_5NHC_{10}H_7 \end{matrix} \longrightarrow HN{:}C_6H_3\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown N(C_6H_5) \diagup\end{matrix}C_{10}H_6$$

$$\begin{matrix} HOC_6H_4NO + \\ C_6H_5NHC_{10}H_7 \end{matrix} \longrightarrow O{:}C_6H_3\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown N\ C_6H_5) \diagup\end{matrix}C_{10}H_6.$$

2. Induline und Indone entstehen durch Condensation von Oxychinonen und Amidochinonen mit phenylirten o-Diaminen (B. **28**, 1714, A. **290**, 262):

$$\begin{matrix}O\\HO\end{matrix}\!>C_6H_2<\!\begin{matrix}OH\\O\end{matrix} + \begin{matrix}(C_6H_5)NH\\H_2N\end{matrix}\!>C_6H_4 \longrightarrow \begin{matrix}O\\HO\end{matrix}\!>C_6H_2<\!\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N\end{matrix}\!>C_6H_4;$$

$$AcNHC_{10}H_5<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5NH\\H_2N\end{matrix}\!>C_6H_4 \longrightarrow AcN{:}C_{10}H_5<\!\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N\end{matrix}\!>C_6H_4.$$

Indone entstehen auch aus den Indulinen beim Erhitzen mit starken Mineralsäuren oder verdünnten Laugen.

Die Induline gehören zu den am längsten bekannten Anilinfarbstoffen (Caro und Dale 1865, Griess und Martius 1866); ihre Constitution ist erst durch eine Reihe von in jüngste Zeit hineinreichenden Arbeiten von Fischer und Hepp, Kehrmann, Nietzki, Witt u. a. aufgeklärt worden (A. **272**, 306; **290**, 247; B. **29**, 1442, 2318, 2771).

Man theilt die Induline ein in:

1. **Benzolinduline**, $NH{:}C_6H_3(N_2C_6H_5)C_6H_4$, welche vom Phenazin,
2. a. **Isorosinduline**, $NH{:}C_6H_3(N_2C_6H_5)C_{10}H_6$ }, welche vom Naphto-
   b. **Rosinduline**, $NH{:}C_{10}H_5(N_2C_6H_5)C_6H_4$ } phenazin,
3. **Naphtinduline**, $NH{:}C_{10}N_5(N_2C_6H_5)C_{10}H_6$, welche vom Naphtazin

abgeleitet sind, zu welchen 4. noch die vom Phenanthrophenazin und -naphtazin abgeleiteten sog. **Flavinduline** (S. 816) kommen. Diesen ms-Phenylderivaten entsprechende ms-Alkylderivate sind ebenfalls auf verschiedenen Wegen dargestellt worden (vgl. B. **30**, 394 u. a.).

Als Abkömmlinge des Benzochinons haben die Benzolinduline und Isorosinduline einerseits, als Abkömmlinge des Naphtochinons die Rosinduline und Naphtinduline andrerseits unter sich grosse Aehnlichkeit. Die ersteren beiden Gruppen bilden violett bis blau gefärbte, schwer lösliche Salze; ihre Anwendung in der Kattundruckerei beruht auf ihrer Löslichkeit in Acetin (Acetindruck). Die Ros- und Naphtinduline haben stärker basischen Character, ihre Salze zeigen lebhaft rothe Färbung und Fluorescenz, sowie beim Verdünnen stark saurer Lösungen einen ähnlichen Farbenwechsel wie die Safranine (s. d.). Durch Erwärmen mit Anilinen geben die Induline, ähnlich den Chinonen, leicht Anilidoderivate, ebenso die Indone beim Erwärmen mit Alkalien: Oxyindone. Ueber Einwirkung von Ammoniak auf die Induline s. Safranine.

**Benzolindulin, Aposafranin** $C_{18}H_{13}N_3$, entsteht durch Entamidiren von Phenosafranin (S. 820) oder Isophenosafranin (S. 820; A. **322**, 69) und liefert durch weiteres Entamidiren Phenylphenazoniumsalz, welches durch Behandlung mit Ammoniak wieder Aposafranin bildet; beim Erwärmen mit Anilin bildet Aposafranin **Anilidoaposafranin** (B. **28**, 1709; **29**, 2967); das Benzolindulin entsteht auch aus p-Amidoazobenzol und Anilin neben verschiedenen anderen Indulinderivaten (vgl. B. **33**, 1498; C. 1902 II, 902 u. a. O.). Erhitzt man das p-Amidoazobenzol mit p-Phenylendiamin, so entsteht ein Gemenge amidirter Induline, welches das Paraphenylenblau, einen geschätzten Baumwollfarbstoff, bildet (vgl. A. **286**, 195).

**Isorosindulin** $C_{10}H_6(N_2C_6H_5)C_6H_3NH$, aus Chinondichlorimid und Phenyl-$\beta$-naphtylamin, gibt durch Entamidiren Phenylnaphtophenazoniumsalze (B. **29**, 2753). Die Dimethylverbindung des Isorosindulins entsteht aus p-Nitrosodimethylanilin mit Anilin und $\alpha$-Naphtylamin; ein Anilidoderivat dieser Verbindung ist das Basler Blau (A. **272**, 311).

**Rosindulin** $NHC_{10}H_5(N_2C_6H_5)C_6H_4$, F. 199°, entsteht aus Benzolazo-$\alpha$-naphtylamin mit Anilin, aus o-Oxy-$\alpha$-naphtochinonimid mit o-Amidodiphenylamin, sowie aus 4-Acetamido-o-naphtochinon mit Phenyl-o-phenylendiamin neben

einem isomeren ψ-**Rosindulin**, welches durch die Stellung der $NC_6H_5$-Gruppe zum Naphtalinkern von dem ersteren unterschieden ist (B. **24**, 2167; A. **290**, 262). Durch Entamidiren wird das Rosindulin ebenso wie das Isorosindulin in Phenylnaphtophenazoniumsalze übergeführt, die durch Behandlung mit Ammoniak Rosindulin regeneriren. Neben den genannten sind noch eine ganze Reihe isomerer Rosinduline nach verschiedenen Methoden erhalten worden (vgl. B. **31**, 3097; **32**, 2627; **33**, 1543 u. a. O.). **Phenylrosindulin**, F. 235⁰; seine Disulfosäure ist das Azocarmin (D. R. P. 45370).

**Naphtindulin** $NHC_{10}H_5(N_2C_6H_5)C_{10}H_6$, F. 250⁰, wird aus Benzolazo-α-naphtylamin mit Naphtylamin und Anilin gewonnen (A. **262**, 262; **272**, 311); sein Anilidoderivat ist das Naphtylviolett; das Anilidoderivat des Phenylnaphtindulins, das Naphtylblau, entsteht u. a. durch innere Condensation von Benzolazo-α-naphtylphenylamin.

Indone (A. **286**, 242): Durch Behandlung mit $PCl_5$ geben die Indone Chlorphenazoniumchloride, es kommt daher neben der p-Chinonformel (S. 817) für diese Körper noch eine *Anhydrid*formel in Betracht (B. **33**, 1485):

$$O{:}C_6H_3{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_6H_4 \text{ oder } O.C_6H_3{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C_6H_4 \xrightarrow{PCl_5} ClC_6H_3{<}^{N}_{N(Cl)\,C_6H_5)}{>}C_6H_4.$$

Mit Dimethylsulfat vereinigen sich die Indone zu methylschwefelsauren Salzen von Methoxyphenazoniumhydroxyden (A. **322**, 73).

**Aposafranon**, *Benzolindon* $C_{18}H_{12}N_2O$, F. 242⁰, entsteht aus Aposafraninbromid mit Natronlauge (B. **33**, 1487), gibt mit $PCl_5$: Phenylchlorphenazoniumchlorid (s. o.) mit Hydroxylamin: Aposafranonoxim $C_{18}H_{11}N_2(NOH)$. **Rosindon** $OC_{10}H_5(N_2C_6H_5)C_6H_4$, F. 259⁰, findet in Form seiner Sulfosäure als ponceaurother Farbstoff technische Verwendung, gibt mit $PCl_5$: Phenylchlornaphtophenazoniumchlorid, das mit KSH: Thiorosindon gibt, mit Dimethylsulfat gibt Rosindon: 4-Methoxynaphtophenophenylazoniummethylsulfat $CH_3OC_{10}H_5(C_6H_5N_2.OSO_3CH_3)C_6H_4$ Ueber Oxydation von Rosindon mit $CrO_3$ zu sog. Rosindonsäure siehe B. **36**, 3622. **Isorosindon** $C_{10}H_6(N_2C_6H_5)C_6H_3O$, F. 224⁰, entsteht auch aus Nitrosophenol und Phenyl-β-naphtylamin (B. **29**, 2755), gibt mit $PCl_5$ Phenylnaphtochlorphenazoniumchlorid (B. **33**, 1494). **Naphtindon** $C_{10}H_5O(N_2.C_6H_5)C_{10}H_6$, F. 295⁰, gibt Phenylchlornaphtazoniumchlorid (B. **33**, 1497).

**Safranine**: Die Safraninsalze sind als symmetrische Diamidoderivate der Azoniumsalze zu betrachten (B. **29**, 1442). Sie entstehen:

1. Durch Oxydation des Gemenges von einem Indamin und einem Monamin (vgl. B. **33**, 1212):

$$\underset{\text{Phenylenblau}}{NH{:}C_6H_4{\diagup}N{\diagdown}C_6H_4NH_2} + NH_2C_6H_5 \xrightarrow[HCl]{O} \underset{\text{Phenosafraninchlorid.}}{NH_2C_6H_3{<}^{N}_{N(C_6H_5)Cl}{>}C_6H_3.NH_2}$$

2. Durch Oxydation eines Gemenges von m-Amidoderivaten des Diphenylamins mit p-Diaminen oder Chinondichlorimiden (B. **28**, 1579; **29**, 1444):

$$\left.\begin{array}{l} NH_2[3]C_6H_4{\diagdown}NH(C_6H_5) + NH_2C_6H_4[1]NHC_6H_5 \\ C_6H_5NH[3]C_6H_4{\diagdown}NH(C_6H_5) + NH_2C_6H_4[4]NH_2 \end{array}\right\} \xrightarrow[HCl]{O} \underset{\text{Phenomauveïn.}}{NH_2.C_6H_3{<}^{N}_{N(C_6H_5)Cl}{>}C_6H_3.NH(C_6H_5)}$$

3. Aus den Acetverbindungen von Indulinen durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminen:

$$AcNHC_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\ \dot{N}(C_6H_5)Cl\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \xrightarrow{NH_3} AcNH.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\ \dot{N}(C_6H_5)Cl\end{matrix}\right\rangle C_6H_3NH_2.$$

Die Safranine bilden beständige meist roth gefärbte einsäurige Salze. Die Lösungen in conc. Schwefelsäure oder Salzsäure sind grün und werden beim Verdünnen blau, dann roth (Dissociation unbeständiger, mehrsäuriger Salze; vgl. Eurhodine S. 815), der umgekehrte Farbenwechsel erfolgt beim Säurezusatz zu verdünnten Salzlösungen. Characteristisch ist die Schwerlöslichkeit der Nitrate. Die alkoholischen Lösungen der Safranine zeigen starke gelbrothe Fluorescenz. Im Gegensatz zu den Indulinazoniumbasen (S. 817) sind die freien Azoniumbasen der Safraninreihe in wässerigen Lösungen beständig (B. **33**, 315). Durch Reduction der Safranine entstehen Leukobasen, die bei Gegenwart von Alkali sehr schnell die Farbstoffe regeneriren.

**Phenosafraninchlorid** $C_{18}H_{15}N_4Cl$, grünglänzende Blättchen oder stahlblaue Nadeln, bildet beim Kochen mit Baryt: Safranol (S. 821). Durch Kochen seiner Monodiazoverbindung mit Alkohol entsteht: Aposafraninchlorid (S. 818), dessen Acetylderivat durch Behandlung mit Ammoniak wieder ein acetylirtes Phenosafranin liefert (B. **30**, 1565). as-**Dimethyl**- und **Diaethylphenosafranin** (B. **28**, 1356) werden aus Dimethyl- und Diaethyl-p-phenylendiamin mit 2 Mol. Anilin gewonnen; das Dimethylphenosafranin liegt dem Farbstoff Fuchsïa zu Grunde; ein Homologes desselben ist das Giroflé des Handels. n-**Tetraaethylphenosafranin** ist der violette Farbstoff Amethyst.

**Isophenosafranin** $(NH_2)_2C_6N_2(N_2C_6H_5Cl)C_6H_4$ wird aus dem durch Condensation von Pikrinsäure mit o-Amidodiphenylamin hergestellten Dinitrophendihydrophenazin in analoger Weise wie die entsprechenden Oxazin- und Thiazinkörper (S. 788 uud 792) erhalten (B. **32**, 2608, 3155).

**Tolusafranin** $C_{18}H_{13}(CH_3)_2N_4Cl$ bildet den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Safranins, welches in der Baumwoll- und Seidenfärberei zum Hervorbringen scharlachrother und rosenrother Töne dient. Es wird erhalten aus p-Toluylendiamin (s. o.) mit 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. Anilin, in der Technik aus dem Anilinöl für Safranin (S. 80), welches durch Diazotirung zum Theil in p-Amidoazotoluol übergeführt und dann durch Reduction in p-Toluylendiamin und o-Toluidin zerlegt wird.

**Naphtophenosafraninchlorid** $NH_2C_{10}H_5(N_2C_6H_5.Cl)C_6H_3NH_2$; sein Acetylderivat entsteht aus Acetyl-Isorosindulin mit Ammoniak (B. **30**, 1566).

Den Safraninen steht seiner Bildungsweise nach sehr nahe der Farbstoff **Indazin** $C_6H_5NHC_6H_3(N_2ClC_6H_5)C_6H_3N(CH_3)_2$, F. 218°, der aus Diphenyl-m-phenylendiamin mit Nitrosodimethylanilin entsteht: der analog aus Nitrosoanilin mit Diphenyl-m-phenylendiamin oder aus m- und p-Amidodiphenylamin (s. o.) entstehende nicht methylirte Grundkörper des Indazins ist mit **Phenomauveïn** identisch, welches in naher Beziehung steht zum **Mauveïn** (Perkin 1856), dem ersten technisch dargestellten Anilinfarbstoff. Das Mauveïn wurde durch Oxydation toluidinhaltigen Anilins mit Bichromat oder $PbO_2$ erhalten. Den Safraninen schliesst sich ferner das **Magdalaroth** an (Hofmann, B. **2**,

412), das aus Amidoazonaphtalin mit $\alpha$-Naphtylaminchlorhydrat entsteht und wahrscheinlich folgende Constitution hat: $NH_2C_{10}H_5<\frac{N}{N(C_{10}H_7)Cl}>C_{10}H_5NH_2$ (B. **26**, 2235; **30**, 1567).

**Safraninone** und **Safranole** sind als sym. Amido- und Oxyderivate der Indone zu betrachten; sie entstehen ähnlich den Safraninen aus m-Oxydiphenylaminen mit Nitrosodimethylanilin oder Nitrosophenol (B. **28**, 270, 503, 1354, 1578). **Safraninon** $C_{18}H_{13}N_3O$ und **Safranol** $C_{18}H_{12}N_2O_2$ werden auch durch Kochen von Phenosafranin mit Barytwasser oder Kali gewonnen (B. **30**, 399). Mit $PCl_5$ gibt Safranol: Dichlorphenazoniumchlorid $ClC_6H_3(N_2.Cl\,C_6H_5)C_6H_3Cl$ (B. **31**, 301).

**Fluorindine:** Der einfachste Vertreter dieser Farbstoffklasse, das Fluorindin, entspricht dem Triphendioxazin (S. 792):

$$C_6H_4<\frac{N}{O}>C_6H_2<\frac{O}{N}>C_6H_4, \qquad C_6H_4<\frac{N}{NH}>C_6H_2<\frac{NH}{N}>C_6H_4$$

Triphendioxazin Fluorindin.

Wie dieses durch Oxydation von o-Amidophenolen, so entstehen die Fluorindine durch Oxydation oder Erhitzen der Salze von o-Diaminen, wobei als Zwischenproducte as-Diamidophenazine (S. 815) auftreten:

$$C_6H_4<\frac{N}{N}>C_6H_2\begin{cases}[1]NH_2\\ [2]NH_2\end{cases} + \begin{matrix}H_2N[1]\\ H_2N[2]\end{matrix}\Big\}C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4<\frac{N=}{NH}>C_6H_2<\frac{NH}{N-}>C_6H_4$$

as-Diamidophenazin o-Phenylendiamin Fluorindin.

Die Fluorindine bilden meist grünglänzende, unzersetzt sublimirende, sehr schwer lösliche Krystalle, deren Lösungen prachtvolle, ziegelrothe Fluorescenz zeigen.

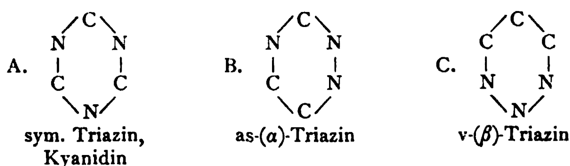
**Methylfluorindin** $C_6H_4=(N_2H)\equiv C_6H_2\equiv(N_2.CH_3)=C_6H_4$ entsteht aus HCl-Diamidophenazin mit Methyl-o-phenylendiamin (B. **28**, 395). **Phenylfluorindin** $C_6H_4N_2HC_6H_2N_2(C_6H_5)C_6H_4$ ist durch Condensation von Aposafraninchlorid (S. 818) mit o-Phenylendiamin gewonnen worden (B. **29**, 367). **Diphenylfluorindin** $C_6H_4=(N_2C_6H_5)\equiv C_6H_2\equiv(N_2.C_6H_5)=C_6H_4$ entsteht aus Azophenin (S. 208) durch Oxydation, sowie aus Phenylindulin (s. o.) durch Sublimation u. a. m. (B. **28**, 293). Ueber **Phenanthrophenofluorindin** aus o-Diamidoflavindulin s. B. **33**, 405.

Ein gemischtes Oxazin-Phenazin ist das **Triphenazinoxazin**, welches aus as-Dioxyphenazin mit o-Amidophenol oder aus Amidophenoxazon mit o-Phenylendiamin entsteht (B. **28**, 299; **31**, 499; **34**, 2272; **35**, 2816):

$$C_6H_4<\frac{O}{N}>C_6H_2<\frac{O}{NH_2} + \frac{NH_2}{NH_2}>C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4<\frac{O}{N}>C_6H_2<\frac{N}{NH}>C_6H_4.$$

## 4. Triazine.

Es sind Derivate aller drei möglichen metameren Triazine bekannt:




sym. Triazin, Kyanidin as-($\alpha$)-Triazin v-($\beta$)-Triazin.

A. **Sym. Triazine, Kyanidine:** Der Formel des symmetrischen Triazins entspricht der hypothetische *Tricyanwasserstoff*, auf welchen man gewisse Metallcyanwasserstoffsäuren (vgl. Bd. I) zurückführt. Derivate dieses Triazins sind ferner eine Reihe polymerer Cyanverbindungen, wie Cyanursäure, Sulfocyanursäure, Cyanurchlorid, Melamin, Isomelamin u. a., die bereits früher abgehandelt wurden.

Alkyl- und Phenylderivate des sym. Triazins oder Kyanidins erhält man:

1. durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Benzonitril mit Benzoylchlorid oder Fettsäurechloriden; bei Anwendung von Benzoylchlorid verläuft die Reaction, am besten unter Zusatz von Chlorammonium, wahrscheinlich folgendermassen (B. **25**, 2263):

$$2C_6H_5CN + C_6H_5COCl \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5CCl & & OCC_6H_5 \\ \| & & | \\ N-C(C_6H_5)-N & & \end{matrix} \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix} C_6H_5C-N=CC_6H_5 \\ \| \qquad\qquad | \\ N-C(C_6H_5)=N \end{matrix}$$

2. Durch Einwirkung von Fettsäureanhydriden auf aromatische Carbonsäureamidine (B. **25**, 1624; **34**, 1989):

$$\begin{matrix} C_6H_5C-NH_2 \\ \| \\ NH + NH_2C(C_6H_5)=NH \end{matrix} \xrightarrow{O(COCH_3)_2} \begin{matrix} C_6H_5C-N-CCH_3 \\ \| \qquad\qquad | \\ N-C(C_6H_5)=N \end{matrix};$$

wie Fettsäureanhydride wirkt auch Carbonylchlorid unter Bildung von Oxykyanidinen (B. **25**, 1424).

Die Kyanidine sind schwache einsäurige Basen und können mehr oder weniger leicht in $NH_3$ und Carbonsäuren gespalten werden.

**Diphenylmethylkyandin** $C_3(C_6H_5)_2(CH_3)N_3$, F. 110⁰, aus Benzamidin und Acetanhydrid, liefert durch Oxydation Diphenylkyanidincarbonsäure, welche unter Verlust von $CO_2$ leicht in **Diphenylkyanidin** $C_3(C_6H_5)_2HN_3$, F. 75⁰, übergeht (B. **28**, 2382). **Triphenylkyanidin**, **Kyaphenin** $C_3(C_6H_5)_3N_3$ ist zuerst aus Benzoylchlorid und Kaliumcyanat (Cloëz, 1859), dann durch Polymerisation von Benzonitril mit conc. $SO_4H_2$, aus Benzonitril, Benzoylchlorid und $Al_2Cl_6$ (s. o.), sowie durch Einwirkung von Na auf ein Gemenge von Cyanurchlorid und Brombenzol (*Constitutionsbeweis*; vgl. auch B. **36**, 3193) erhalten worden; Einwirkung von Natrium auf Benzonitril vgl. B. **29**, R. 1124. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in $NH_3$ und Lophin (S. 674) gespalten; vgl. den ähnlichen Uebergang von **Cyanurtriaethyl**, *Triaethylkyanidin* in Triaethylglyoxalin (B. **28**, R. 66). **Perchlortrimethylkyanidin** $C_3(CCl_3)_3N_3$, F. 96⁰, entsteht durch Polymerisation von Trichloracetonitril. **Hexachlortriaethylkyanidin** $C_3(CCl_2CH_3)_3N_3$, F. 74⁰, aus Propionitril mit Chlor entstehend, gibt mit KSH Trithioacetylkyanidin $C_3(CS.CH_3)_3N_3$ (J. pr. Ch. [2] **57**, 357).

**Diphenyloxykyanidin** $C_3(C_6H_5)_2(OH)N_3$, F. 289⁰, aus Benzenylamidin mit $COCl_2$ (vgl. B. **23**, 163), bildet ein gut krystallisirendes Natriumsalz; mit $PCl_5$ liefert es Diphenylchlorkyanidin, F. 139⁰, welches sich wie ein Säurechlorid verhält, z. B. mit $NH_3$ leicht in Diphenylamidokyanidin, F. 172⁰, übergeht. **Methyldioxykyanidin** $C_3(CH_3)(OH)_2N_3$ aus Acetylurethan und Harnstoff (A. **288**, 318; C. 1897 II, 897).

**Amidokyanidin**, *Amidocyanurwasserstoff*, $C_3H_2(NH_2)N_3$ und **Diamidokyanidin**, *Diamidocyanurwasserstoff* $C_3H(NH_2)_2N_3$, F. 325⁰, entstehen aus Cyanuramindichlorid und Cyanurdiaminmonochlorid durch Reduction. Das Diamidokyanidin ist identisch mit dem **Formoguanamin** (B. **32**, 1219; vgl. a. Bd. I).

Guanamine entstehen allgemein durch Erhitzen von fettsauren Guanidinsalzen, oder von Biguanid mit Fettsäuren:

$$\begin{array}{l} NH_2C{-}NH_2 \\ \| \\ N{-}C(NH_2){=}NH \end{array} + HCOOH \longrightarrow \begin{array}{l} NH_2C{-}N{=}CH \\ \|\qquad\quad | \\ N{-}C(NH_2){=}N \end{array}$$

Biguanid Diamidokyanidin, Formoguanamin.

Aehnlich entsteht **Piperylamidokyanidin** $C_3(NC_5H_{10})(NH_2)HN_3$, F. 194°, aus Piperylbiguanid durch Erhitzen mit Ameisensäure, oder mit Chloroform und Kali schon bei 0° (B. 25, 525).

Ein **Trioxykyanidin** ist die normale Cyanursäure, **Trichlorkyanidin** das Cyanurchlorid (s. Bd. I), **Triamidokyanidin** das Melamin, **Oxydiamido-** und **Dioxyamidokyanidin** das Ammelid und Ammelin (s. Bd. I).

Behandelt man Cyanurchlorid mit Methyl- oder Aethylalkohol und Zinkstaub, so entsteht: **Dimethoxy-** und **Diaethoxychlorkyanidin** $C_3(OR)_2ClN_3$, F. 81° und F. 44°, Kp.$_{13}$ 144°. Dimethoxychlorkyanidin gibt mit KSH: **Dimethoxythiokyanidin**, welches durch Salzsäure zu **Dioxythiokyanidin**, *Monothiocyanursäure* $C_3(OH)_2(SH)N_3$, F. 316° u. Z. verseift wird (B. 36, 3191).

Die Isocyanursäure und ihre Abkömmlinge sind als Derivate eines Triketohexahydrokyanidins zu betrachten.

B. as-(α)-**Triazine**: Von dem einfachen Ring sind nur wenige Abkömmlinge bekannt: **1,2-Diphenyl-3-oxy-α-triazin** $C_3(C_6H_5)_2(OH)N_3$, F. 218°, entsteht durch Condensation von Benzil (S. 500) mit Semicarbazid (B. 28, R. 110):

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5CO \end{array} + \begin{array}{l} H_2N{-}CO \\ | \\ H_2N{-}NH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5C{=}N{-}C(OH) \\ |\qquad\qquad \| \\ C_6H_5C{=}N{-}N \end{array};$$

ähnlich wird **1,2-Diphenyl-3-amido-α-triazin** $C_3(C_6H_5)_2(NH_2)N_3$, F. 175°, aus Benzil und Amidoguanidinnitrat gewonnen (A. 302, 309). Einige andere as-Triazine leiten sich von dem Phenacylazocyanid $C_6H_5COCH_2N{:}NCN$ (S. 317) ab, dessen Amid, Amidchlorid und Thiamid durch $H_2O$-Abspaltung übergehen in: **Phenyloxy-**, **Phenylchlor-** und **Phenylthio-α-triazin**, F. 234°, F. 123° und F. 200° (B. 36, 4126):

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO{-}CH_2{-}N \\ \quad H_2N{-}CO{-}\ddot{N} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5C{=}CH{-}N \\ \dot{N}{=}C(OH).\dot{N} \end{array}$$

n-Phenyl- und n-Phenyl-n-alkylketotetrahydro-α-triazine werden durch Erhitzen des as-Phenylhydrazidoessigesters (S. 146) mit Formamid und substituirten Formamiden gewonnen (B. 28, 1228);

$$\begin{array}{l} COOR + RHNCHO \\ | \\ CH_2{-}N(C_6H_5){-}NH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CO{-}NR{-}CH \\ |\qquad\qquad \| \\ CH_2{-}N(C_6H_5){-}N \end{array}.$$

**n-Diphenylketotetrahydrotriazin**, F. 205°, entsteht so mit Formanilid; ein isomeres **n-Diphenylketotetrahydrotriazin** $\begin{array}{l} CH_2{-}N(C_6H_5){-}CH \\ \dot{C}O{-}N(C_6H_5){-}\ddot{N} \end{array}$, F. 174°, wurde aus Anilidoessigsäurephenylhydrazid $C_6H_5NHCH_2CON(C_6H_5)NH_2$ (S. 146) mit krystallisirter Ameisensäure erhalten (B. 26, 2616); **n-Diphenyldiketohexahydro-α-triazin**, F. 258°, entsteht aus as-Phenylhydrazidoacetanilid mit Phosgen (A. 301, 69). **1-Methyl-2,3-diketohexahydro-α-triazin** $C_3(CH_3)O_2H_4N_3$, F. 214°, aus Semicarbazidopropionsäurenitril $NH_2CONH.NHCH(CH_3)CN$ mit conc. Salzsäure, wird durch Brom in das um 2H-Atome ärmere **Methyldioxy-α-triazin**, F. 209°, übergeführt (A. 303, 76).

Zahlreicher sind die Derivate des Benzo- oder Phen-$\alpha$-triazins: Sie entstehen 1. durch Reduction von sym-o-Nitrophenylacidylhydrazinen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2 & COH \\ NH & -\dot{N}H\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=}CH \\ N{=}\dot{N}\end{matrix}\right. .$$

2. Durch Condensation von Formazylverbindungen (S. 152) beim Kochen mit starken Säuren (B. **25**, 3206, 3540; **26**, 2788):

$$\begin{matrix}C_6H_5N{=}N \\ C_6H_5NH{-}N\end{matrix}{\gg}CCOCH_3 \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=}N \\ N{=}\dot{C}COCH_3\end{matrix}\right. (+ C_6H_5NH_2).$$

Die Phen-$\alpha$-triazine sind *gelb* gefärbte, krystallinische Verbindungen von alkaloïdartigem Geruch und schwacher Basicität.

**Phentriazin** $C_6H_4(CN_3H)$, F. 75⁰, Kp. 235—240⁰, wird aus o-Nitrophenylformylhydrazin durch Reduction, oder aus Formazylcarbonsäureester durch Anilin- und $CO_2$-Abspaltung gewonnen; **Phenmethyltriazin** $C_6H_4[CN_3(CH_3)]$, F. 89⁰, Kp. 250—255⁰, aus o-Nitrophenylacetylhydrazin; **Phentriazylmethylketon** $C_6H_4[CN_3(COCH_3)]$, F. 114⁰, aus Formazylmethylketon. **Amidophenanthrotriazin** $\begin{matrix}C_6H_4{-}C{=}N{-}N \\ \dot{C}_6H_4{-}\dot{C}{=}N{-}\ddot{C}NH_2\end{matrix}$, F. 262⁰, aus Phenanthrenchinon mit Amidoguanidinnitrat s. A. **302**, 310.

Verwandt mit den Phen-$\alpha$-triazinen sind die **Phendihydro-$\alpha$-triazine**, welche aus o-Amidoazoverbindungen mit Aldehyden entstehen, statt der zu erwartenden Alkylidenamidoverbindungen (B. **24**, 1002, R. 948):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2 \\ N{=}NC_6H_5\end{matrix}\right. + CH_2O \longrightarrow C_6H_4\left\langle\!\!\left\langle\begin{matrix}N{-}CH_2 \\ N{-}\dot{N}C_6H_5\end{matrix}\right.\right. .$$

Die Phendihydro-$\alpha$-triazine sind *farblose*, schwach basische, beständige Körper, welche ohne Zersetzung mit Salzsäure auf 150⁰ erhitzt werden können.

**Tolu-n-tolyl-$\alpha$-dihydrotriazin** $C_7H_6[CH_2N_3(C_7H_7)]$, F. 178⁰. **Amidophen-n,c-diphenyl-$\alpha$-dihydrotriazin** $NH_2C_6H_3[CH(C_6H_5)_2N_3]$, F. 223⁰, aus Chrysoïdin und Benzaldehyd (B. **30**, 2595). **Naphto-n,c-diphenyl-$\alpha$-dihydrotriazin** $C_{10}H_6[CHN_3(C_6H_5)_2]$, F. 193⁰, aus Benzolazo-$\beta$-naphtylamin mit Benzaldehyd. **Tolu-n-tolyldihydro-$\alpha$-triazon** $C_7H_6\left\langle\!\!\left\langle\begin{matrix}N{-}CO \\ N{-}\dot{N}C_7H_7\end{matrix}\right.\right.$, F. 168⁰, aus o-Amidoazotoluol, mit $COCl_2$ wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verändert, aber durch Basen leicht aufgespalten. **Naphto-n-phenyldihydrotriazon**, F. 255⁰, entsteht auch aus dem Urethan des Benzolazo-$\beta$-naphtylamins mit alkohol. Kali. Die den Ketoderivaten entsprechenden Anilinoderivate der Phendihydrotriazine werden aus Phenylsenföladditionsproducten der o-Amidoazoverbindungen durch $H_2S$-Entziehung gewonnen (B. **32**, 2959).

C. Vom v- oder **$\beta$-Triazin** leiten sich die **Phendihydro-$\beta$-triazine** ab, welche als Ringhomologe der Azimidobenzole (S. 690) zu betrachten sind und sich aus den o-Amidobenzylaminen und o-Amidobenzamiden mit salpetriger Säure in ähnlicher Weise bilden, wie die Phendihydrometadiazine oder Dihydrochinazoline mit Carbonsäuren (S. 804):

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2 \\ CH_2{-}NHC_6H_5\end{matrix}\right. \xrightarrow{N_2O_3} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=}N \\ CH_2{-}\dot{N}C_6H_5\end{matrix}\right.;\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2 \\ CO{-}NH_2\end{matrix}\right. \xrightarrow{N_2O_3} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=}N \\ CO{-}\dot{N}H\end{matrix}\right. .$$

**Phen-n-phenyldihydro-β-triazin** $C_6H_4[CH_2N_3(C_6H_5)]$, F. 128⁰ u. Z. (B. **25**, 445). **Phen-n-benzyldihydro-β-triazin** $C_6H_4[CH_2N_3(C_7H_7)]$, F. 91⁰ (B. **28**, R. 383). **Phenketodihydro-β-triazin**, *Benzazimid* $C_6H_4[CON_3H]$, F. 212⁰ u. Z., aus o-Amidobenzamid mit $N_2O_3$, wird auch aus Iz-Amidoindazol durch Oxydation (vgl. S. 667) erhalten; sein Oxim entsteht aus o-Amido-

benzenylamidoxim mit $N_2O_3$ (J. pr. CH. [2] **37**, 432; **43**, 446; **48**, 92; B. **29**, 626; R. 785). **n-Phenylbenzazimid** $C_6H_4[CON_3C_6H_5]$, F. 151°, aus o-Amidobenzanilid mit $N_2O_3$ (B. **32**, 784), entsteht auch aus Diazoaminobenzol-o-carbonester beim Kochen mit Alkohol (J. pr. Ch. [2] **64**, 70).

## 5. Tetrazine.

Von den drei möglichen metameren Tetrazinringen:

$$A.\ \begin{matrix} C_N_N \\ C_N_N \end{matrix} \qquad B.\ \begin{matrix} C_N_N \\ N_N_C \end{matrix} \qquad C.\ \begin{matrix} C_N_C \\ N_N_N \end{matrix}$$

sind nur die ersten beiden in einigen Körperklassen vertreten.

A. **Osotetrazine** leiten sich vom benachbarten oder v-Tetrazin ab; sie entstehen aus den Osazonen durch Oxydation und sind als N-Dihydro-v-tetrazine zu betrachten:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH_N{=}CC_6H_5 \\ C_6H_5NH_N{=}CC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N_N{=}CC_6H_5 \\ C_6H_5N_N{=}CC_6H_5 \end{matrix}.$$

Sie gehen beim Erhitzen oder Behandeln mit Salzsäure und Eisenchlorid in Osotriazole (S. 687) über.

**Osotetrazin** $\begin{matrix} CH{=}N_NH \\ CH{=}N_NH \end{matrix}$, F. 51°, entsteht aus seinem Benzoylderivat $C_2N_4H_3(COC_6H_5)$, F. 151°, welches aus Glyoxaldibenzoylosazon durch Oxydation mit alkal. Ferricyankali gewonnen wird; gibt mit $N_2O_3$: v-Triazol (S. 687). **c-Dimethylosotetrazin** $(CH_3)_2C_2N_2(NH)_2$, F. 95°, wird durch Spaltung seines Dibenzoylderivates gewonnen, das durch Oxydation des Dibenzoylosazons des Diacetyls entsteht; gibt mit $N_2O_3$: c-Dimethyl-v-triazol (S. 687). Aus Benzildibenzoylosazon entsteht durch Behandlung seiner Metallverbindungen mit Jod: **c-Diphenyl-n-dibenzoylosotetrazin**, welches durch Verseifen mit Säure: **c-Diphenylosotetrazin** $(C_6H_5C{=}N.NH)_2$ gibt; letzteres verbindet sich mit Benzaldehyd zu dem beständigen: n-Benzyliden-c-diphenylosotetrazin $(C_6H_5C{=}N_N)_2CHC_6H_5$ (J. pr. Ch. [2] **68**, 469).

Ein Benzoderivat des v-Tetrazins ist das **Phen-n-methyldihydrotetrazin**, F. 62°, welches aus o-Amidophenylmethylhydrazin mit salpetriger Säure entsteht und den Phenyldihydro-β-triazinen (s. o.) entspricht (J. pr. Ch. [2] **41**, 176):

$$C_6H_4{<}\begin{matrix} NH_2 \\ N(CH_3)_NH_2 \end{matrix} + N_2O_3 \longrightarrow C_6H_4{<}\begin{matrix} N{=\!=\!=}N \\ N(CH_3)_NH \end{matrix}.$$

Dagegen sind die Isophendihydrotetrazine den Phendihydro-α-triazinen analog zusammengesetzt. Sie entstehen aus den Diazosalzen von o-Amidoazoverbindungen durch Reduction (S. 132) (B. **19**, 1457; **21**, 543):

$$C_7H_6{<}\begin{matrix} N{=}NCl \\ N{=}NC_7H_7 \end{matrix} \longrightarrow C_7H_6{<}\begin{matrix} N_NH \\ N_NC_7H_7 \end{matrix}$$

Azotoluol-o-diazochlorid — Tolu-n-toyldihydroisotetrazin, F. 168°.

B. Von dem symmetrischen **Tetrazin** $\begin{matrix} CH_N{=}N \\ N\ {-}N_CH \end{matrix}$ leiten sich einige Alphylderivate ab, die sich durch ihre intensiv rothe Färbung auszeichnen, gegen Säuren beständig sind, durch Alkalien jedoch zersetzt werden (B. **26**, 2126; **27**, 984, 3273):

**Diphenyltetrazin** $C_2(C_6H_5)_2N_4$, rothe Blättchen, F. 192°, entsteht sehr leicht durch Oxydation von N,v-Dihydrodiphenyltetrazin (S. 826).

Dihydrotetrazine: 4 Isomere sind möglich

I. $\frac{CH_2=N=N}{N{=\!=}N_CH_2}$ II. $\frac{CH_N{=\!=}N}{NH_NH_CH}$ III. $\frac{CH_NH_N}{N{-\!-}NH_CH}$ IV. $\frac{CH_2_N=N}{NH{-\!-}N=CH}$,

von denen die 3 ersten als C-Dihydrotetrazin, N,v-Dihydrotetrazin und N,s-Dihydrotetrazin unterschieden werden. Die N,s-Dihydrotetrazine entstehen aus Carbonsäurehydraziden; die N,v-Dihydrotetrazine aus Imidaethern, Thiamiden oder Säurehydrazichloriden mit Hydrazin (J. pr. Ch. [2] **68**, 464), sie lassen sich leicht zu Tetrazinen oxydiren und andrerseits in die nicht oxydirbaren s-Dihydrotetrazine umlagern:

$$2\,RCONHNH_2 \rightarrow \frac{RC_NH_N}{N_NH_CR},\quad 2\,\frac{RC=N_NH_2}{OC_2H_5} + 2\,\frac{NH_2}{NH_2} \rightarrow \frac{RC{=\!=}N{-\!-}N}{NH_NH_CR}.$$

N,s-**Dihydrotetrazin** $\frac{CH_N_NH}{NH_N=CH}$, F. 82⁰, entsteht aus Formylhydrazin beim Erhitzen auf 210—220⁰. Es entsteht ferner aus dem Polymerisationsproducte des Diazoessigesters mittelst conc. Natronlauge (s. Bd. I): der **Bisdiazoessigsäure** oder C-**Dihydrotetrazin-c-dicarbonsäure** $\frac{COOH.CH_N=N}{N{=\!=}N_CHCOOH}$.
Diese Säure, welche beim Erwärmen mit Mineralsäuren in Hydrazin und Oxalsäure zerfällt, wird durch Behandeln mit conc. Kalilauge z. Th. unter partieller $CO_2$-Abspaltung in die sog. Trisbisdiazomethantetracarbonsäure $[(COOH)_2C_2H_2N_4]_2C_2H_2N_4$, z. Th. in die isomere N-**Dihydrotetrazin-c-carbonsäure** $\frac{COOHC=N_NH}{HN_N=CCOOH}$ umgewandelt. Die Trisbisdiazomethantetracarbonsäure geht beim Schmelzen unter $CO_2$-Abspaltung in C-**Dihydrotetrazin**, *Bisdiazomethan* $\frac{CH_2_N=N}{N{=\!=}N_CH_2}$, F. 154⁰, über, welches durch alkoholische Salzsäure zu dem oben beschriebenen N-Dihydrotetrazin isomerisirt wird, letzteres wird auch aus der N- und aus der C-Dihydrotetrazindicarbonsäure durch Erhitzen erhalten. N-Dihydrotetrazin wird durch $N_2O_3$ in sym.-Triazol (S. 692) übergeführt (B. **33**, 58).

n-**Diphenyl-N,s-dihydrotetrazin**, F. 180⁰, wird durch Erhitzen von Formylphenylhydrazin, sowie aus Phenylhydrazin mit Chloroform und Kali erhalten (B. **30**, 1263, 2869).

c-**Dimethyl**- und c-**Dipropyl-N,s-dihydrotetrazin** s. J. pr. Ch. [2] **68**, 465.

N,v-**Dihydro-c-diphenyltetrazin** $\frac{C_6H_5C{-\!-}N{-\!-}N}{NH.NH.CC_6H_5}$ gelbe Nadeln, wird durch Einwirkung von überschüssigem Hydrazin auf Benzimidoaether gebildet. Beim Erhitzen durch gelinde Oxydationsmittel, auch schon durch den Sauerstoff der Luft, wird das Dihydroderivat in das Diphenyltetrazin (S. 825) verwandelt, aus dem es durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig wiedergewonnen wird; beim Kochen mit den letzteren Reagentien geht die Reduction weiter, indem $NH_3$ und *Diphenyltriazol* (S. 693) entstehen. Beim Kochen mit Salzsäure bildet das Dihydrodiphenyltetrazin z. Th. *Diphenyloxybiazol* (S. 697), z. Th. aber geht es in das isomere N,s-**Dihydro-c-diphenyltetrazin**, F. 258⁰, über, das auch durch Erhitzen von Benzhydrazid entsteht und sich nicht mehr zu einem Tetrazin oxydiren lässt.

n,c-**Tetraphenyl-s-dihydrotetrazin** $C_2N_4(C_6H_5)_4$, gelbe Nadeln, F. 204⁰, entsteht aus Phenylnitroformaldehydrazon (S. 255) mit Na-methylat, ferner aus Benzaldehydphenylhydrazon oder Dihydrobenzalphenylhydrazon (S. 226) mit Na-alkoholat und Jod (B. **34**, 523).

**n-Tetraphenylhexahydrotetrazin** $(C_6H_5)_2N_2(CH_2)_2N_2(C_6H_5)_2$, F. 200°, entsteht aus Hydrazobenzol und Formaldehyd (B. **31**, 3250; J. pr. Ch. [2] **65**, 97).

Als Derivate eines p-Diketohexahydrotetrazins, des p-Urazins, hat man längere Zeit eine Reihe von Körpern gehalten, die durch Condensation von Hydrazinderivaten der Kohlensäure entstanden waren; neuere Forschungen haben es wahrscheinlich gemacht, dass die p-Substanzen sich vielmehr von einem n-Aminotriazol (vergl. S. 691) ableiten:

$$\text{Urazin: } \begin{matrix} NH_CO_NH \\ NH_CO_NH \end{matrix}, \quad \text{Aminourazol: } \begin{matrix} NH_CO \\ NH_CO \end{matrix}\!\!>N.NH_2.$$

Ein Derivat des Urazins entsteht aus Phenyldibenzylcarbazidcarbonsäureester mit alkohol. Kali (B. **34**, 2311):

$$\begin{matrix} N(C_6H_5)_NH_COOR \\ CO_N(C_7H_7)_NH(C_7H_7) \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N(C_6H_5)_NH_CO \\ CO_N(C_7H_7)_N(C_7H_7) \end{matrix}.$$

**6.** Substanzen mit polyheteroatomigen sechsgliedrigen Ringen, welche ausser Stickstoff noch O- und S-Glieder enthalten, sind nur in geringer Zahl bekannt. Einige entstehen in ähnlichen Reactionen, wie entsprechende fünfgliedrige Ringderivate.

Wie die fünfgliedrigen Azoxime (S. 696) aus den Amidoximen mit Carbonsäurechloriden, so entstehen ihre sechsgliedrigen Ringhomologen aus Amidoximen mit $\alpha$-Chlorfettsäuren (B. **22**, 3161; **27**, 3353; **28**, 1374; **29**, 2656; **31**, 2110):

$$\begin{matrix} C_6H_5C_NH_2 \\ \| \\ NOH \end{matrix} + \begin{matrix} OHCO \\ | \\ ClCH_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5C_NH_CO \\ \| \qquad\quad | \\ N_O_CH_2 \end{matrix} \quad \text{Benzenylamidoxim-essigsäureesoanhydrid.}$$

Benzoderivate dieses Ringes bilden sich aus den Dinitrophenolaethern von Amidoximen mittelst Alkalien unter Abspaltung einer $NO_2$-Gruppe (vgl. S. 666 und 671; B. **32**, 2686):

$$NO_2C_6H_3\begin{cases} O___N \\ NO_2 \;\; H_2N \end{cases}\!\!>CC_6H_5 \xrightarrow{KOH} NO_2C_6H_3\begin{cases} O__N \\ NH_CC_6H_5 \end{cases} (+NO_2K).$$

Den fünfgliedrigen Furazanen oder Azoxazolen (S. 695) entsprechen sechsgliedrige *Azoxazin*derivate. Durch Reduction des Diisonitrosoacetondicarbonsäureesterhyperoxyds erhält man **Oxyazoxazindicarbonsäureester**:

$$\begin{matrix} CO_2RC__CO__CCO_2R \\ \| \qquad\qquad \| \\ N_O__O_N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO_2RC_C(OH)=CCO_2R \\ \| \qquad\qquad | \\ N__O__NH \end{matrix}$$

aus welchem durch Umformung eine Reihe weiterer Azoxazinderivate dargestellt worden sind (B. **26**, 999).

Den Thio[$bb_1$]diazolen (S. 698) homolog sind die *Thiodiazine* oder *Diazthine*; ein **n-Phenylthiotetrahydrodiazthin**, F. 94°, wird durch Condensation von Phenylsulfocarbazinsäure mit Aethylenbromid erhalten (B. **27**, 2516):

$$\begin{matrix} SC_SH \\ | \\ HN_NHC_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} BrCH_2 \\ | \\ BrCH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} SC_S____CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ HN_N(C_6H_5)_CH_2 \end{matrix}.$$

**n-Phenyl-c-amidoketodihydrodiazthin**, *Phenylamidopyrithiazinon* $\begin{matrix} OC.CH_2.S \\ C_6H_5N.N:C(NH_2) \end{matrix}$, F. 176°, wird durch Condensation von Rhodanessigsäure mit Phenylhydrazin erhalten (B. **33**, 1154).

Einen sechsgliedrigen Ring mit zwei S-Gliedern und einem N-Glied enthalten die **Thialdine** (s. Bd. I), welche aus den Trithioaldehyden durch Einwirkung von Ammoniak, u. a. m. gewonnen werden. Derartige Ringe, welche den Namen **Azdithine** erhalten haben, entstehen ferner aus dem Chrysean (s. Bd. I) mit Aldehyden (B. **33**, 1776):

$$NH{<}\begin{matrix}CH(CN)SH\\ CH(CN)SH\end{matrix} + C_6H_5CHO \longrightarrow NH{<}\begin{matrix}CH(CN).S\\ CH(CN).S\end{matrix}{>}CHC_6H_5$$

Chrysean — Phenyldicyandihydroazdithin.

Sechsgliedrige Heteroringe mit 2N- und 2O-Atomen sind enthalten in den **Glyoximhyperoxyden** $\begin{matrix}RCH{=}N{-}O\\ \dot{R}CH{=}N{-}\dot{O}\end{matrix}$, welche aus Glyoximen (s. Bd. I) durch Oxydation mit $NO_2$ erhalten werden, durch Behandlung mit Alkalien in die fünfgliedrigen *Furazane* (S. 695), mit primären Aminen unter Ersatz eines O durch NR in sog. *Isotriazoxole* (C. 1898 I, 93) übergeführt werden.

## 5. Sieben-, acht- und mehrgliedrige heterocyclische Substanzen.

Die Neigung zur Bildung von Heteroringen mit mehr als sechs Ringgliedern ist, wie früher (S. 591) bereits hervorgehoben wurde, im allgemeinen gering, ähnlich wie bei den carbocyclischen Verbindungen. Indessen hat es doch die grosse Mannigfaltigkeit der Reactionsbedingungen, unter denen Heteroringe entstehen können, in einer Reihe von Fällen ermöglicht, Heteroringsysteme mit sieben, acht und mehr Gliedern darzustellen. Eine Systematik dieser meist ziemlich unbeständigen und in ihrem chemischen Verhalten wenig untersuchten Substanzen ist derzeit noch unthunlich. Es ist daher im Folgenden nur eine schematische Uebersicht hierhergehöriger Körper gegeben:

### 1. Siebengliedrige Heteroringe:

$$\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_2\\ \dot{C}H_2-CH_2-CO\end{matrix}{>}NH$$

ε-Caprolactam (s. Bd. I)

$$\begin{matrix}C_6H_4-CO\\ \dot{C}_6H_4-CO\end{matrix}{>}O \qquad \begin{matrix}C_6H_4-CO\\ \dot{C}_6H_4-CO\end{matrix}{>}NH$$

Diphensäure-anhydrid und -imid (S. 453)

$$\begin{matrix}CH_2-C_6H_4\\ \dot{C}H_2-C_6H_4\end{matrix}{>}NH$$

Imidodibenzyl (A. **305**, 100)

$$\begin{matrix}CH_2.NH.CH_2\\ \dot{C}H_2.NH.CH_2\end{matrix}{>}CH_2$$

Aethylentrimethylendiamin (B. **32**, 2041)

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH.CH_2\\ NH.CH_2\end{matrix}\right.{>}CH_2$$

o-Phenylentrimethylendiamin (A. **287**, 220)

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH.CO\\ NH.CO\end{matrix}\right.{>}CH_2$$

o-Phenylenmalonamid (A. **327**, 26)

$$\begin{matrix}CH_2.CH_2.N\\ \dot{C}H_2.CH_2.NH\end{matrix}{\gg}CCH_3$$

Aethenyltetramethylenamidin (B. **36**, 338)

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2.S\\ CH_2.S\end{matrix}\right.{>}C(CH_3)_2$$

o-Xylylenmercaptal d. Acetons (B. **34**, 1775)

$$\begin{matrix}C_6H_4.NH\\ \dot{C}_6H_4.NH\end{matrix}{>}CO$$

Carbonyl-o,o'-diaminodiphenyl (B. **34**, 3330)

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ N(C_2H_5).NH\end{matrix}{>}CO$$

n-Aethylhydrocarbazostyril (A. **301**, 282)

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}NH-CO\\ CH_2\ N(C_6H_5)\end{matrix}{>}NH$$

Carbonyl-o-amidobenzylphenylhydrazin (B. **27**, 2897)

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}NH-CO\\ CO.N(C_6H_5)\end{matrix}{>}NH$$

Carbonyl-o-amidobenzoylphenylhydrazin (A. **301**, 93)

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2-C(CH_3)\\ CO-N(C_6H_5)\end{matrix}{\gg}N$$

Methylbenzylketon-o-carbonsäurephenyllactazam (B. **32**, 966)

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2-C(C_6H_5)\\ CO-O\end{matrix}{\gg}N$$

Desoxybenzoïn-o-carbonsäurelactazon (B. **18**, 2449)

$N-C_6H_4>CH_2$ / $N-C_6H_4$
Azodiphenylmethan (C. 1903 I, 1416)

$CH_2-N(C_6H_5)-NH>CO$ / $CH_2-N(C_6H_5)-NH$
Carbonylaethylendiphenylhydrazin (A. 310, 156)

$CH_2-N(C_6H_5)-NH>CO$ / $CO-N(C_6H_5)-NH$
Carbonylphenylhydrazidoacetphenylhydrazid (A. 310, 87).

## 2. Achtgliedrige Heteroringe:

$CH_2.CH_2.CH_2.CO$ / $CH_2.CH_2.CH_2\,NH$
Isosuberonoxim (Bd. I)

$CH_2.CH_2.NH.CH_2$ / $CH_2.NH.CH_2.CH_2$
Bistrimethylendiamin (B. 32, 2038)

$C_6H_4$——$NH.CO$ / $NH.CO.CH_2.CH_2$
o-Phenylensuccinamid (A. 327, 21)

$C_6H_4.NH.CO$ / $NH.CO.C_6H_4$
o-Phenylenphtalamid (A. 327, 41)

$C_6H_4-N=CC_6H_5$ / $C_6H_4-N=CC_6H_5$
Diphenyldiphenchinoxalin (B. 26, 1704)

$C_6H_4$——$N=C(C_6H_5)$ / $C(C_6H_5)-N-C_6H_4$
Diphenhomazin (S. 463)

$CO.NH.NH.CO$ / $CO.NH.NH.CO$
Hydrazioxalyl (?) (J. pr. Ch [2] 52, 223).

## 3. Mehrgliedrige Heteroringe:

$(CH_2)_8<CO.NH$ / $CO.NH$
sym. Sebacinsrehydrazid (s. Bd. I)

$(CH_2)_8<CO>NC_6H_4NH_2$ / $CO$
o-Amidoanil und

$(CH_2)_8<CO.NH>C_6H_4$ / $CO.NH$
o-Phenylendiamid

der Sebacinsäure (A. 327, 13).

$C_6H_4<CH_2.NH.CH_2.CH_2>CH_2$ / $CH_2.NH.CH_2.CH_2$
o-Xylylenpentamethylendiamin (B. 31, 1700)

$CO_2RC<N-NH[4]C_6H_4$ / $N=N.[4]C_6H_4$
Cycloformazylcarbonsreester (vgl. S. 450)

$CH_2.CO.O.CH_2.CH_2.O.CO.CH_2$ / $CH_2.CO.O.CH_2.CH_2.O.CO.CH_2$ (?)
Dibernsteinsäureaethylenester (A. 280, 169).

## Berichtigungen.

S. 35 Z. 13 v. u. statt $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.C(CH_3):CH.CHO$ lies: $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CHO$

S. 199 Z. 3 v. o. statt Hydrochinon lies: Chinon.

S. 265 Z. 15 v. u. statt $C_6H_4\left\{\begin{matrix}N= \\ C(OH)\end{matrix}\right\}CCOOH$ lies: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH- \\ C(OH)\end{matrix}\right\}CCOOH$

S. 510 Z. 13, 14 v. o. müssen die Worte »im Unterschied zum Dibenzoylmethan« wegfallen.

S. 519 Z. 18 v. o. statt $C_6H_5CONH_2$ lies: $C_6H_5CH_2CONH_2$.

# Alphabetisches Register.

Abkürzungen: sre = säure, verbdgn oder vbdgn = verbindungen.

---

## B.

## D.

## E.

## I.

## K.



## L.

N.

## O.



## R.



## S.